

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64 Номер 2 2021



◦ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ.
Сообщение 1

Особенности процессов пыле- и дымообразования при
газокислородной продувке конвертерной ванны

◦ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

О РАЗРУШЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОЛЬФРАМА И СТАЛЬ-
СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ С ТОКОСЪЕМОМ ПО
МОЛИБДЕНУ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЗОНАХ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ МАРКИ Э90ХАФ

◦ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Свойства, области применения и методы получения. Часть 1.
Дибориды титана и ванадия (обзор)



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64, Номер 2, 2021

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 64, Number 2, 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)

Варианты названия:

Известия вузов. Черная металлургия
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

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, г. Москва

Заместитель главного редактора:

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

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@sibsui.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

Волынкина Е.П., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

Глезер А.М., д.ф.-м.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Горбатов С.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Григорович К.В., академик РАН, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

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, чл.-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, Университет 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,

Пышминцев И.Ю., д.т.н., РосНИТИ, г. Челябинск,

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,

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,

Спирин Н.А., д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург

Танг Гуоци, 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,

Чуманов И.В., д.т.н., профессор, ЮУрГУ, г. Челябинск

Шецуков 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».

Индексирование: Scopus, Russian Science Citation Index на платформе Web of Science, Research Bible, OCLC и Google Scholar

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

Deputy Editor-in-Chief:

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

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: redjizvz@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. (Econ.), Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow

Ilya V. Chumanov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., South Ural State Research University, Chelyabinsk

Andrei N. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Academician, Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg

Aleksei V. Dub, Dr. Sci. (Eng.), Prof., JSC "Science and Innovations", Moscow

Mikhail R. Filonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS", Moscow

Aleksandr M. Glezer, Dr. Sci. (Phys.-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

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

Valerii 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. Myshlyaev, 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

Igor' Yu. Pyshmintsev, Dr. Sci. (Eng.), Russian Research Institute of the Pipe Industry, Chelyabinsk

Andrei 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

Robert F. Singer, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Friedrich-Alexander University, Germany

Boris A. Sivak, Cand. Sci.(Eng.), Prof., VNIIMETMASH 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

Speidel Marcus, Dr. Natur. 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

Aleksei 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

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.

Indexed: Scopus, Russian Science Citation Index (Web of Science), Research Bible, OCLC and Google Scholar

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.*

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Черемискина Н.А., Шчукина Н.В., Лошкарев Н.Б., Лавров В.В. Особенности конструкции термической печи с барабанным механизмом перемещения заготовок	89
Полевой Е.В., Симонов Ю.Н., Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Башченко Л.П. Исследование фазовых и структурных превращений при формировании сварного соединения из рельсовой стали. Сообщение 1. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита рельсовой стали R350LHT	95
Метелкин А.А., Шешуков О.Ю., Савельев М.В., Шевченко О.И., Егиазарьян Д.К. Применение ионной теории для расчета сульфидной емкости шлаков	104
Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Темлянтцев М.В., Якушевич Н.Ф., Сафонов С.О. Особенности процессов пыле- и дымообразования при газокислородной продувке конвертер-ной ванны	112

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Алеутдинова М.И., Фадин В.В. О разрушении поверхностных слоев вольфрама и сталь-содержащих материалов при скольжении с токоосъемом по молибдену	122
Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Рубаникова Ю.А. Повышение функциональных свойств сплавов электронно-пучковой обработкой	129
Симачев А.С., Осколкова Т.Н., Уманский А.А., Головатенко А.В. Исследование неметаллических включений в различных зонах кристаллизации рельсовой стали марки Э90ХАФ ...	135

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ
ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

Лехов О.С., Михалев А.В. Расчет температуры и термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформирования при получении стальных сортовых заготовок. Сообщение 2	143
---	-----

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нещкина О.В., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор)	149
К 70-летию Анатолия Алексеевича Бабенко	165

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

Cheremiskina N.A., Shchukina N.V., Loshkarev N.B., Lavrov V.V. Design features of thermal furnace with a drum mechanism for blanks transportation	89
Polevoi E.V., Simonov Yu.N., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Bashchenko L.P. Phase and structural transformations when forming a welded joint from rail steel. Report 1. Thermokinetic diagram of decomposition of supercooled austenite of R350LHT rail steel	95
Metelkin A.A., Sheshukov O.Yu., Savel'ev M.V., Shevchenko O.I., Egiazar'yan D.K. Application of ionic theory to calculate sulfide capacity of slags	104
Solonenko V.V., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Yakushevich N.F., Safonov S.O. Nature of dust and smoke generation during gas-oxygen blasting in converter bath	112

MATERIAL SCIENCE

Aleutdinova M.I., Fadin V.V. Deterioration of surface layers of tungsten and steel-containing materials in current collection sliding against molybdenum	122
Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Rubannikova Yu.A. Increase of alloys functional properties by electronic beam processing	129
Simachev A.S., Oskolkova T.N., Umanskii A.A., Golovatenko A.V. Non-metallic inclusions in different zones of crystallization of E90KhAF rail steel	135

INNOVATIONS IN METALLURGICAL INDUSTRIAL
AND LABORATORY EQUIPMENT, TECHNOLOGIES
AND MATERIALS

Lekhov O.S., Mikhalev A.V. Calculation of temperature and thermoelastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation in steel billets production. Report 2	143
---	-----

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

Krutskiy Yu.L., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Netskina O.V., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium diborides	149
To the 70 th Anniversary of Anatolii Alekseevich Babenko	165



УДК 162.2:0043.94

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-89-94



ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ С БАРАБАННЫМ МЕХАНИЗМОМ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ЗАГОТОВОК

Н. А. Черемискина¹, Н. В. Щукина¹, Н. Б. Лошкарев^{1,2}, В. В. Лавров¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28)

² ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ОАО «ВНИИМТ») (Россия, 620137, Екатеринбург, ул. Студенческая, 16)

Аннотация. Одной из наиболее энергоемких отраслей промышленности является черная металлургия. Металлургическая промышленность индустриально развитых стран ежегодно снижает удельный расход энергии на 1 т произведенной продукции примерно на 1,0 – 1,5 %. В России основной причиной высокой энергоемкости промышленной продукции являются устаревшие технологии. Энергосбережение в промышленном производстве связано с технологией производственного процесса, масштабами потребления топливно-энергетических ресурсов, поэтому поиск путей повышения энергоэффективности направлен на снижение затрат энергии любого вида при осуществлении конкретного процесса в конкретном технологическом или тепловом агрегате. Обеспечение экономичной работы печных агрегатов требует проведения детальных предварительных и поверочных расчетов, модернизации и внедрения современного оборудования. Представлены схема и особенности тепловой работы новой камерной печи барабанного типа для нагрева металлических изделий под закалку. Приведены технические характеристики печи, результаты теплотехнического расчета, теплового баланса и удельного расхода топлива применительно к созданной проектной конструкции. Разработанная схема работы печи имеет существенные преимущества в плане энергоэффективности топлива по сравнению с роликовыми и конвейерными способами организации движения металла. За счет размещения заготовок на барабане значительно снижена сложность их транспортировки. Предложенная конструкция является компактной, удобной к размещению в цехе благодаря малой протяженности. Применение рекуперативного топливосжигающего устройства позволяет эффективно использовать тепло отходящих газов в процессе нагрева. Разработанные конструкция и способ транспортировки изделий в рабочем пространстве печи могут быть использованы для термической обработки прутков, труб, полосы, а также сортового проката различной формы.

Ключевые слова: камерная печь, рекуперативное горелочное устройство, энергоэффективность, ресурсосбережение, черная металлургия, горение, теплообмен, тепловой баланс

Для цитирования: Черемискина Н.А., Щукина Н.В., Лошкарев Н.Б., Лавров В.В. Особенности конструкции термической печи с барабанным механизмом перемещения заготовок // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 89–94. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-89-94>

DESIGN FEATURES OF THERMAL FURNACE WITH A DRUM MECHANISM FOR BLANKS TRANSPORTATION

N. A. Cheremiskina¹, N. V. Shchukina¹, N. B. Loshkarev^{1,2}, V. V. Lavrov¹

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

² OJSC “Scientific Research Institute of Metallurgical Heat Engineering” (“VNIIMT”) (16 Studencheskaya str., Yekaterinburg 620137, Russian Federation)

Abstract. One of the most energy-intensive industries is ferrous metallurgy. The metallurgical sector in industrially developed countries is reducing its specific energy consumption per one ton of products by approximately 1.0 – 1.5 % per annum. In Russia, obsolete technology is the main reason for the high-energy intensity of industrial product. Energy saving in industrial production is associated with production technology and the scope of fuel and energy resources consumption. Therefore, ways to improve energy efficiency focus on reducing energy consumption of any kind during a specific process in a specific process or thermal unit. Ensuring the economical operation of furnace units requires detailed preliminary and verification analyses, upgrading and introduction of state-of-the-art equipment. The study presents a flow diagram and features of thermal operation of a new drum-type chamber furnace for heating metal products for quenching. The technical parameters of the furnace, the results of the thermo-technical analysis, the heat balance and the specific fuel consumption as applicable to the created design are also presented. The flow diagram of the furnace has significant advantages in terms of the energy efficiency of fuel as compared to the roller and conveyor methods of metal transportation. Placing blanks on the drum significantly reduces the complexity of their transportation. Thanks to its small length the proposed design is compact and easy to place in a workshop. The use of a recuperative fuel burning device allows the efficient use of the heat of waste gases in the heating process. The proposed design and method of products transportation in the furnace working space can be used for the heat treatment of bars, pipes, strips, as well as rolled steel of various shapes.

Keywords: chamber furnace, recuperative burner, energy efficiency, resource saving, ferrous metallurgy, combustion, heat exchange, heat balance

For citation: Chermiskina N.A., Shchukina N.V., Loshkarev N.B., Lavrov V.V. Design features of thermal furnace with a drum mechanism for blanks transportation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 89–94. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-89-94>

ВВЕДЕНИЕ

Черная металлургия является одной из наиболее энергоемких отраслей промышленности. Мировой прогресс металлургической промышленности индустриально развитых стран задает темп на неуклонное снижение удельных расходов энергии на 1 т произведенной продукции примерно на 1,0–1,5 % в год. Основной причиной высокой энергоемкости промышленной продукции, произведенной в России, являются устаревшие технологии (технологические и тепловые агрегаты) для получения электроэнергии и тепла. Энергосбережение в промышленном производстве связано с технологией производственного процесса, масштабами потребления топливно-энергетических ресурсов, поэтому поиск путей повышения энергоэффективности направлен на снижение затрат энергии любого вида при осуществлении конкретного процесса в конкретном технологическом или тепловом агрегате. Все это требует проведения детальных предварительных и поверочных расчетов печных агрегатов, модернизации и внедрения современного оборудования и узлов для обеспечения экономичности работы печных агрегатов. По мнению многих отечественных [1–3] и зарубежных [4–20] исследователей значительное сокращение энергоемкости металлопродукции может быть достигнуто только за счет внедрения передовых энергоэффективных металлургических технологий.

Новая конструкция камерной печи барабанного типа

Применяемые в настоящее время конструкции термических печей имеют множество недостатков. Распространенными способами транспортировки металла в таких печах являются роликовые и конвейерные поды. Нагревательные роликовые печи, устанавливаемые в потоке прокатных станов, имеют большую протяженность, поэтому их сложно размещать в действующих цехах.

Учеными ОАО «ВНИИМТ» совместно с кафедрой «Теплофизика и информатика в металлургии» Уральского федерального университета разработана новая конструкция камерной печи барабанного типа для нагрева заготовок перед закалкой.

При реализации предложенной конструкции с транспортировкой проката в термических печах с барабанным механизмом, существенно уменьшающим габариты печи, упрощающим механизмы транспортировки и не имеющим водоохлаждаемых элементов, можно ожидать значительного снижения затрат топливно-энергетических ресурсов. Конструкция обеспечивает

постоянство температуры в рабочем пространстве печи за счет выдачи нагретого металла мелкими порциями. Заготовка проходит свой путь в печи за 30 мин, одновременно осуществляется загрузка новой холодной заготовки и проводится выгрузка нагретой.

Нагрев металлических изделий в камерной печи осуществляется рекуперативными горелочными устройствами типа ГСР-150, которые работают следующим образом: газ истекает из сопла в камеру горения и смешивается с частью воздуха, подогретого в теплообменнике до высокой температуры, и частично сгорает. Дополнительный воздух подается через кольцевой зазор между соплом камеры горения и торцевой стенкой горелки и дожигает топливо в рабочем пространстве печи, смешиваясь с продуктами неполного горения. Продукты горения из рабочего пространства удаляются через встроенные в горелки рекуператоры в сборный металлический, теплоизолированный дымопровод.

Схематично конструкция рассматриваемой термической печи для нагрева металла под закалку представлена на рис. 1.

Вращающийся барабан осуществляет транспортировку проката для процесса нагрева. Барабан изготовлен из жаропрочной стали, выполненной на основе никеля, и способен к долгосрочной работе под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения.

Металлические изделия в процессе транспортировки размещаются радиально по отношению к барабану в специальных гнездах с зацепами, расположенными на наружной поверхности. Такой способ транспортировки обеспечивает равномерный двухсторонний нагрев металла. За счет минимизации времени нагрева существенно сокращаются габариты печи и угар металла. Металлоконструкции барабана выполнены из жаропрочной стали, центральная часть барабана – в виде спиц из жаропрочной стали, футерована волокнистыми огнеупорными материалами.

Вращение барабана производится шаговым двигателем, что обеспечивает установку барабана в положение «загрузка – выгрузка» с высокой точностью. Цапфы барабана и подшипниковые узлы вынесены за пределы рабочего пространства, что увеличивает срок их службы. Для обеспечения нормальных условий работы подшипниковых узлов применяется воздушное охлаждение вала барабана, выполненного в виде толстостенной трубы.

Отопление печи проводят через автоматические скоростные рекуперативные горелки, позволяющие эффективно использовать теплоту горения, подогревая воздух, идущий на горение, до высоких температур. Продукты горения удаляют через встроенные в горелки

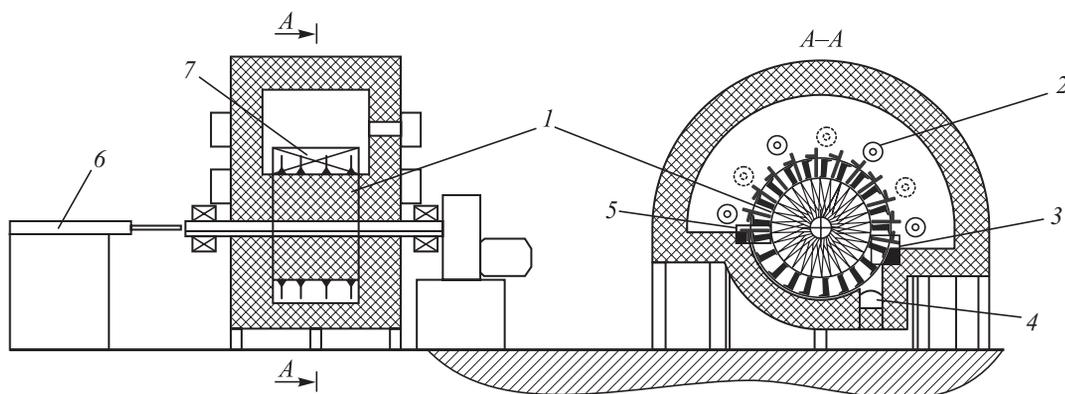


Рис. 1. Схема конструкции термической печи:

1 – барабан с зубьями; 2 – топливосжигающие устройства; 3 – выгрузочное окно; 4 – окалиносорбник; 5 – загрузочное окно; 6 – толкатель; 7 – нагреваемые заготовки

Fig. 1. Scheme of the heating furnace:

1 – drum with teeth; 2 – fuel combustion device; 3 – discharge window; 4 – scale collector; 5 – charge window; 6 – pusher; 7 – heated billets

рекуператоры в сборный металлический, теплоизолированный дымопровод.

Свод печи и торцевые стены футерованы волокнистыми огнеупорными материалами, что позволяет снизить потери тепла теплопроводностью через футеровку печи в окружающую среду. Нижнее строение печи футеровано огнеупорным кирпичом.

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ КАМЕРНОЙ ПЕЧИ БАРАБАННОГО ТИПА

Теплотехнические расчеты включают в себя расчет горения топлива, нагрева металла, статей теплового баланса и удельного расхода топлива [21 – 23].

В результате расчета горения природного газа определен объем продуктов горения при коэффициенте расхода воздуха $\alpha = 1,05$, который составил $V_{\alpha} = 10,94 \text{ м}^3/\text{м}^3$. В результате расчета нагрева металла определены масса садки $G_M = 522 \text{ кг}$, удельная производительность печи $P_{\text{а.п}} = 135,348 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

По $i - t$ диаграммам [21 – 23] определены балансовые (t_0° ; t_{α}°) температуры горения $t_0^{\circ} = 1940 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\alpha}^{\circ} = 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температура дымовых газов определена [23] по формуле $t_r = t_{\alpha}^{\circ} \eta_{\text{пир}} = 2000 \cdot 0,58 = 1160 \text{ }^{\circ}\text{C}$, где $\eta_{\text{пир}} = 0,58$ (для камерных печей) – безразмерный пирометрический коэффициент.

Температура металла на выходе из печи составляет $880 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Поскольку расчетная температура дымовых газов на $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает конечную температуру нагретого металла, то предложенный технологический процесс осуществим при выбранном топливе и условиях его сжигания.

Полезное тепловое напряжение $q_{\text{м.п}}$ поверхности пода найдено с учетом приращения теплосодержания металла за время нагрева по формуле [23]:

$$q_{\text{м.п}} = p_{\text{п}} \Delta i_{\text{м}},$$

где $p_{\text{п}}$ – удельная производительность, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $\Delta i_{\text{м}}$ – приращение энтальпии материала в интервале температур нагрева от t_0 до $t_{\text{м}}(\tau)$ с учетом среднего для рассматриваемого интервала значения удельной теплоемкости $c_{\text{м}}$ материала.

Удельная теплоемкость $c_{\text{м}} = 0,1645 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^{\circ}\text{C})$ [26] для стали Гадфильда в интервале температур $20 - 880 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом случае тепловое напряжение $q_{\text{м.п}}$ составит $33\,685,67 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Тепловое напряжение свободного объема найдено с учетом определения коэффициента полезного действия η печи по формуле

$$\eta = \frac{\Delta i_{\text{м}}}{7b} = \frac{214}{7 \cdot 100} = 0,30571 \text{ Вт}/\text{м}^3,$$

где b – удельный расход условного топлива, $\text{кг у.т.}/\text{т}$.

Таким образом, тепловое напряжение, отнесенное к свободному объему рабочего пространства (без учета горелочных каналов), составит

$$q_{\text{об}} = \frac{q_{\text{м.п}}}{\eta H_{\text{пр}}} = \frac{28\,964,47}{0,30571 \cdot 0,727} = 130\,321,37 \text{ Вт}/\text{м}^3,$$

где $H_{\text{пр}}$ – максимальный диаметр факела, м .

С учетом найденных величин длины факела $l_{\text{ф}} = 3,175 \text{ м}$ и теплового напряжения печи $q_{\text{об}} = 130\,321,34 \text{ Вт}/\text{м}^3$ предложено использовать семь рекуперативных горелочных устройств ГСР-150, которые необходимо разместить на передней и задней стенках печи. Конструкция горелки, разработанная сотрудниками ОАО «ВНИИМТ», представлена на рис. 2.

Общий расход топлива B составил $0,131 \text{ м}^3/\text{с}$ ($124,2 \text{ м}^3/\text{ч}$), расход топлива на одну горелку $b_r = 17,74 \text{ м}^3/\text{ч}$. С учетом расхода получен сводный тепловой баланс печи (см. таблицу). Статья полезно затрачиваемой теплоты при таких условиях и расходе значительно выше по сравнению с термической обработкой

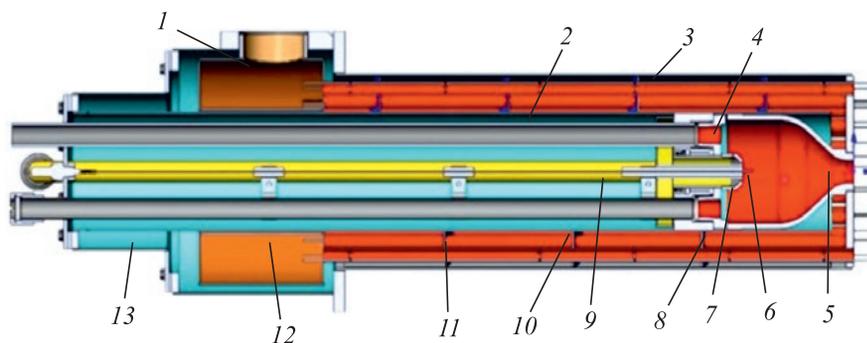


Рис. 2. Горелка скоростная рекуперативная ГСР-150:

1 – патрубок отвода продуктов горения; 2 – внутренняя труба теплообменника; 3 – наружная труба теплообменника; 4 – разделительная стенка; 5 – керамическая камера горения; 6 – электрод розжига и контроля пламени; 7 – газовое сопло; 8 – коллектор подвода газа; 9 – газовый патрубок; 10 – винтовая перегородка; 11 – турбулизирующие кольца; 12 – сборный коллектор дымовых газов; 13 – воздушный коллектор

Fig. 2. GSR-150 high-speed recuperative burner:

1 – branch pipe for combustion products removal; 2 – inner tube of heat exchanger; 3 – outer tube of heat exchanger; 4 – dividing wall; 5 – ceramic combustion chamber; 6 – electrode for ignition and flame control; 7 – gas nozzle; 8 – gas supply collector; 9 – gas pipe; 10 – screw shape partition wall; 11 – turbulizing rings; 12 – prefabricated collector of flue gases; 13 – air collector

Тепловой баланс камерной печи барабанного типа

Heat balance of a drum-type chamber furnace

Приход			Расход		
Статья прихода	кВт	%	Статья расхода	кВт	%
Химическая теплота топлива	145,9	75,4	Полезные затраты теплоты	97,8	50,6
Физическая теплота подогретого воздуха	47,6	24,6	Потери теплоты с уходящими газами	74,6	38,6
			Потери теплоты теплопроводностью	21,1	10,8
Итого	193,5	100	Итого	193,5	100

в роликовых или конвейерных печах. Это обуславливается применением воздушного охлаждения вала центральной части барабана вместо сложного и дорогостоящего водяного охлаждения.

Выводы

В результате работы выполнены теплотехнические расчеты камерной печи барабанного типа применительно к разработанной проектной конструкции. Представленная схема работы печи имеет существенные преимущества в плане энергоэффективности использования топлива по сравнению с роликовыми

и конвейерными способами организации движения металла. За счет размещения заготовок на барабане значительно снижена сложность их транспортировки. Предложенная конструкция является компактной, удобной к размещению в цехе благодаря малой протяженности. Применение рекуперативного топливосжигающего устройства позволяет эффективно использовать тепло отходящих газов в процессе нагрева. Разработанная конструкция и способ транспортировки изделий в рабочем пространстве печи могут быть использованы для термической обработки прутков, труб, полосы, а также сортового проката различной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Volkov E.P., Prokhorov V.B., Arkhipov A.M., Kirichkov V.S., Kaverin A.A. Furnace devices aerodynamics optimization for fuel combustion efficiency improvement and nitrogen oxide emission reduction // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 891. No. 1. Article 012220. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012220>
2. Anshakov A.S., Aliferov A.I., Sinitsyn V.A., Domarov P.V. Simulation of heat and mass transfer in a shaft of plasma electric furnace, when utilizing technogeneous wastes // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 899. No. 9. Article 092003. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/899/9/092003>

1. Volkov E.P., Prokhorov V.B., Arkhipov A.M., Kirichkov V.S., Kaverin A.A. Furnace devices aerodynamics optimization for fuel combustion efficiency improvement and nitrogen oxide emission reduction. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017, vol. 891, no. 1, article 012220. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012220>
2. Anshakov A.S., Aliferov A.I., Sinitsyn V.A., Domarov P.V. Simulation of heat and mass transfer in a shaft of plasma electric furnace, when utilizing technogeneous wastes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017, vol. 899, no. 9, article 092003. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/899/9/092003>

3. Матюхин В.И., Ярошенко Ю.Г., Матюхина А.В., Дудко В.А., Пуненков С.Е. Использование природного газа при отоплении шахтных печей ваграночного типа для повышения энергоэффективности технологических процессов выплавки чугуна // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 8. С. 629–636. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-8-629-636>
4. Vasserman A.A., Shutenko M.A. Methods of increasing thermal efficiency of steam and gas turbine plants // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 891. No. 1. Article 012248. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012248>
5. Giovannoni V., Sharma R.N., Raine R.R. Thermal performances of a small-scale regenerative combustion chamber for ultra-micro gas turbine // Combustion Science and Technology. 2017. Vol. 189. No. 11. P. 1859 – 1877. <http://doi.org/10.1080/00102202.2017.1333986>
6. Sai Varun V., Tejesh P., Prashanth B.N. Design and development of tilting rotary furnace // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 310. No. 1. Article 012084. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/310/1/012084>
7. Jabari F., Mohammadi-ivatloo B., Bannae Sharifian M.B., Nojavan S. Design and robust optimization of a novel industrial continuous heat treatment furnace // Energy. 2018. Vol. 142. P. 896–910. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.096>
8. Seo M.-J., Yoo J.-C. Lab-on-a-Disc platform for automated chemical cell lysis // Sensors (Switzerland). 2018. Vol. 18. No. 3. Article 687. <http://doi.org/10.3390/s18030687>
9. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // Ceramics International. 2018. Vol. 44. No. 8. P. 9671–9678. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.195>
10. Xue Y., Yu B., Li W., Feng Sh., Wang Yu., Huang Sh., Zhang C., Qiao Z. Effect of annealing atmosphere on properties of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ films // Superlattices and Microstructures. 2017. Vol. 112. P. 311–317. <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.09.036>
11. Bu Y.-K. Study on design and operation of cyclohexanone wastewater incineration waste heat boiler // Petrochemical Equipment. 2017. Vol. 46. No. 6. P. 18–23. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1000-7466.2017.06.004>
12. Shu Q., Liu J., Lan X., Long L., Yang J., Wang C., Yang Y. Correction analysis for the deviation between vacuum furnace and material growth temperatures // Vacuum. 2017. Vol. 144. P. 21–26. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.006>
13. Bessada C., Zanghi D., Pauvert O., Maksoud L., Gil-Martin A., Sarou-Kanian V., Melin P., Brassamin S., Nezu A., Matsuura H. High temperature EXAFS experiments in molten actinide fluorides: The challenge of a triple containment cell for radioactive and aggressive liquids // Journal of Nuclear Materials. 2017. Vol. 494. P. 192–199. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.023>
14. Sobota T. Improving steam boiler operation by on-line monitoring of the strength and thermal performance // Heat Transfer Engineering. 2018. Vol. 39. No. 13-14. P. 1260–1271. <http://doi.org/10.1080/01457632.2017.1363641>
15. Dzierwa P., Taler D., Trojan M., Taler J. Optimum Heating of Boiler Evaporator // Heat Transfer Engineering. 2018. Vol. 39. No. 13-14. P. 1217–1226. <http://doi.org/10.1080/01457632.2017.1363630>
16. Zhang N., Li Z., Zheng J., Yang X., Shen K., Zhou T., Zhang Y. Multielemental analysis of botanical samples by ICP-OES and ICP-MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation // Microchemical Journal. 2017. Vol. 134. P. 68–77. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.05.006>
17. Motyl P., Łach J. Numerical analysis for the low-emission dual fuel combustion in a boiler type OP-230 // European Biomass Conference and Exhibition Proceedings. 2017. Vol. 2017. No. 25th EUBCE. P. 666–679. <https://doi.org/10.5071/25theubce2017-2bv.1.44>
18. Fiedler T., Groß R., Rösler J., Bäker M. Damage mechanisms of metallic HVOF-coatings for high heat flux application // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 316. P. 219–225. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.037>
3. Matyukhin V.I., Yaroshenko Y.G., Matyukhina A.V., Dudko V.A., Punenkov S.E. The use of natural gas for heating of shaft furnaces of cupola type to increase the technological processes efficiency of pig iron smelting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 8, pp. 629–636. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-8-629-636>
4. Vasserman A.A., Shutenko M.A. Methods of increasing thermal efficiency of steam and gas turbine plants. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017, vol. 891, no. 1, article 012248. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012248>
5. Giovannoni V., Sharma R.N., Raine R.R. Thermal performances of a small-scale regenerative combustion chamber for ultra-micro gas turbine. *Combustion Science and Technology*. 2017, vol. 189, no. 11, pp. 1859–1877. <http://doi.org/10.1080/00102202.2017.1333986>
6. Sai Varun V., Tejesh P., Prashanth B.N. Design and development of tilting rotary furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, vol. 310, no. 1, article 012084. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/310/1/012084>
7. Jabari F., Mohammadi-ivatloo B., Bannae Sharifian M.B., Nojavan S. Design and robust optimization of a novel industrial continuous heat treatment furnace. *Energy*. 2018, vol. 142, pp. 896–910. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.096>
8. Seo M.-J., Yoo J.-C. Lab-on-a-Disc platform for automated chemical cell lysis. *Sensors (Switzerland)*. 2018, vol. 18, no. 3, article 687. <http://doi.org/10.3390/s18030687>
9. Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture. *Ceramics International*. 2018, vol. 44, no. 8, pp. 9671–9678. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.195>
10. Xue Y., Yu B., Li W., Feng Sh., Wang Yu., Huang Sh., Zhang C., Qiao Z. Effect of annealing atmosphere on properties of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ films. *Superlattices and Microstructures*. 2017, vol. 112, pp. 311–317. <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.09.036>
11. Bu Y.-K. Study on design and operation of cyclohexanone wastewater incineration waste heat boiler. *Petrochemical Equipment*. 2017, vol. 46, no. 6, pp. 18–23. <http://doi.org/10.3969/j.issn.1000-7466.2017.06.004>
12. Shu Q., Liu J., Lan X., Long L., Yang J., Wang C., Yang Y. Correction analysis for the deviation between vacuum furnace and material growth temperatures. *Vacuum*. 2017, vol. 144, pp. 21–26. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.006>
13. Bessada C., Zanghi D., Pauvert O., Maksoud L., Gil-Martin A., Sarou-Kanian V., Melin P., Brassamin S., Nezu A., Matsuura H. High temperature EXAFS experiments in molten actinide fluorides: The challenge of a triple containment cell for radioactive and aggressive liquids. *Journal of Nuclear Materials*. 2017, vol. 494, pp. 192–199. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.023>
14. Sobota T. Improving steam boiler operation by on-line monitoring of the strength and thermal performance. *Heat Transfer Engineering*. 2018, vol. 39, no. 13-14, pp. 1260–1271. <http://doi.org/10.1080/01457632.2017.1363641>
15. Dzierwa P., Taler D., Trojan M., Taler J. Optimum Heating of Boiler Evaporator. *Heat Transfer Engineering*. 2018, vol. 39, no. 13-14, pp. 1217–1226. <http://doi.org/10.1080/01457632.2017.1363630>
16. Zhang N., Li Z., Zheng J., Yang X., Shen K., Zhou T., Zhang Y. Multielemental analysis of botanical samples by ICP-OES and ICP-MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation. *Microchemical Journal*. 2017, vol. 134, pp. 68–77. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.05.006>
17. Motyl P., Łach J. Numerical analysis for the low-emission dual fuel combustion in a boiler type OP-230 // *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*. 2017, vol. 2017, no. 25th EUBCE, pp. 666–679. <https://doi.org/10.5071/25theubce2017-2bv.1.44>
18. Fiedler T., Groß R., Rösler J., Bäker M. Damage mechanisms of metallic HVOF-coatings for high heat flux application. *Surface and Coatings Technology*. 2017, vol. 316, pp. 219–225. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.037>

19. Cong H., Zhao L., Yao Z., Meng H., Jia J., Li X., Wang Y. Energy balance analysis of corn straw continuous distillation // *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. 2017. Vol. 33. No. 7. P. 206–212. <http://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.027>
20. Wang L., Zhu B., Wang Q., Zhang Y. Modeling of hot stamping process procedure based on finite state machine (FSM) // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 89. No. 1-4. P. 857–868. <http://doi.org/10.1007/s00170-016-9097-z>
21. Теплотехнические расчеты металлургических печей / Б.И. Китаев, Б.Ф. Зобнин, В.Ф. Ратников и др.; под общ. ред. А.С. Телегина. М.: Металлургия, 1970. 528 с.
22. Зобнин Б.Ф., Казыев М.Д., Китаев Б.И. Теплотехнические расчеты металлургических печей. М.: Металлургия, 1982. 360 с.
23. Топливо и расчеты его горения / С.Н. Гушин, Л.А. Зайнуллин, М.Д. Казыев, Б.П. Юрьев, Ю.Г. Ярошенко; под ред. Ю.Г. Ярошенко. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 105 с.
24. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.
25. Советкин В.Л., Федяева Л.А. Теплофизические свойства веществ. Свердловск: УПИ, 1990. 101 с.
26. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчета и проектирования. М.: Металлургия, 1975. 368 с.
19. Cong H., Zhao L., Yao Z., Meng H., Jia J., Li X., Wang Y. Energy balance analysis of corn straw continuous distillation. *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. 2017, vol. 33, no. 7, pp. 206–212. <http://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.027>
20. Wang L., Zhu B., Wang Q., Zhang Y. Modeling of hot stamping process procedure based on finite state machine (FSM). *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017, vol. 89, no. 1-4, pp. 857–868. <http://doi.org/10.1007/s00170-016-9097-z>
21. Kitaev B.I., Zobnin B.F., Ratnikov V.F. etc. *Heat Engineering Calculations of Metallurgical Furnaces*. Telegin A.S. ed. Moscow: Metallurgiya, 1970, 528 p. (In Russ.).
22. Zobnin B.F., Kazyayev M.D., Kitaev B.I. *Thermal Engineering Calculations of Metallurgical Furnaces*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 360 p. (In Russ.).
23. Gushchin S.N., Zainullin L.A., Kazyayev M.D., Yur'ev B.P., Yaroshenko Yu.G. *Fuel and Calculations of its Combustion*. Yaroshenko Yu.G. ed. Yekaterinburg: USTU-UPI, 2007, 105 p. (In Russ.).
24. Vargaftik N.B. *Reference Book on Thermophysical Properties of Gases and Liquids*. Moscow: Nauka, 1972, 721 p. (In Russ.).
25. Sovetkin V.L., Fedyayeva L.A. *Thermophysical Properties of Substances*. Sverdlovsk: UPI, 1990, 101 p. (In Russ.).
26. Kazantsev E.I. *Industrial Furnaces. Reference Guide for Calculation and Design*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 368 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Надежда Александровна Черемискина, магистрант кафедры «Теплофизика и информатика в металлургии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

E-mail: n.a.cheremiskina@urfu.ru

Наталья Владимировна Щукина, магистрант кафедры «Теплофизика и информатика в металлургии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

E-mail: n.v.shchukina@urfu.ru

Николай Борисович Лошкарев, к.т.н., доцент кафедры «Теплофизика и информатика в металлургии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ОАО «ВНИИМТ»)

E-mail: nb.loshkarev@urfu.ru

Владислав Васильевич Лавров, д.т.н., профессор кафедры «Теплофизика и информатика в металлургии», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-6953-5519

E-mail: v.v.lavrov@urfu.ru

Nadezhda A. Cheremiskina, MA Student of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

E-mail: n.a.cheremiskina@urfu.ru

Natal'ya V. Shchukina, MA Student of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

E-mail: n.v.shchukina@urfu.ru

Nikolai B. Loshkarev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, OJSC “Scientific Research Institute of Metallurgical Heat Engineering” (“VNIIMT”)

E-mail: nb.loshkarev@urfu.ru

Vladislav V. Lavrov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin

ORCID: 0000-0002-6953-5519

E-mail: v.v.lavrov@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2018

После доработки 08.08.2020

Принята к публикации 26.10.2020

Received 15.05.2020

Revised 08.08.2020

Accepted 26.10.2020



УДК 669.14

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-95-103



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ. СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА РАСПАДА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ R350LHT

Е. В. Полевой¹, Ю. Н. Симонов², Н. А. Козырев³,
Р. А. Шевченко³, Л. П. Башченко³

¹ АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (Россия, 654043, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16)

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Россия, 614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29)

³ Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. По результатам проведенных дилатометрических, металлографических и дюрOMETрических исследований процесса распада переохлажденного аустенита стали R350LHT при непрерывном охлаждении и в изотермических условиях была построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали R350LHT. При исследовании распада переохлажденного аустенита при непрерывном охлаждении установлено, что охлаждение со скоростью 0,1 и 1 °C/c вызывает распад аустенита стали R350LHT по перлитному механизму. После охлаждения с более низкой скоростью структура перлита более крупная и обладает меньшей (289 HV) твердостью. Это обусловлено более высоким температурным интервалом превращения, в котором более активно происходят диффузионные процессы, связанные с превращением аустенита в перлит. В интервале скоростей от 5 до 10 °C/c распад аустенита происходит по перлитному и мартенситному механизму, что приводит к формированию перлитно-мартенситной структуры. При охлаждении аустенита исследуемой стали со скоростью 30 и 100 °C/c происходит превращение по мартенситному механизму, при этом образуется мартенситная структура с высокой твердостью. При увеличении скорости охлаждения стали R350LHT наблюдается увеличение твердости от 289 (при 0,1 °C/c) до 864 – 896 HV (при 100 и 30 °C/c соответственно). Проведенные исследования позволяют сузить границы поиска оптимальных параметров режимов сварки и термообработки исследуемой рельсовой стали. Для получения требуемых структур и физико-механических свойств (аустенит стали R350LHT претерпевает распад по перлитному механизму) охлаждение должно проводиться со скоростью не более 1 °C/c.

Ключевые слова: рельсовая сталь, аустенит, феррит, перлит, распад переохлажденного аустенита, непрерывное охлаждение, изотермические условия

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-48-420003 р_а «Развитие физико-химических и технологических основ создания принципиально нового способа сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов».

Для цитирования: Полевой Е.В., Симонов Ю.Н., Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Башченко Л.П. Исследование фазовых и структурных превращений при формировании сварного соединения из рельсовой стали. Сообщение 1. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита рельсовой стали R350LHT // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 95–103. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-95-103>

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS WHEN FORMING A WELDED JOINT FROM RAIL STEEL. REPORT 1. THERMOKINETIC DIAGRAM OF DECOMPOSITION OF SUPERCOOLED AUSTENITE OF R350LHT RAIL STEEL

E. V. Polevoi¹, Yu. N. Simonov², N. A. Kozyrev³,
R. A. Shevchenko³, L. P. Bashchenko³

¹ JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant” (16 Kosmicheskoe route, Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654043, Russian Federation)

² Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskii ave., Perm 614990, Russian Federation)

³ Siberian State Industrial University (42 Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654043, Russian Federation)

Abstract. A thermokinetic diagram of decomposition of supercooled austenite of R350LHT steel was constructed based on the results of its dilatometric, metallographic and hardness analysis during continuous cooling and in isothermal conditions. It was found that cooling at a rate of 0.1 and 1 °C/s causes the austenite decomposition in R350LHT steel by the pearlite mechanism. After cooling at a lower rate, the pearlite structure is coarser and has lower hardness (289 HV). This is due to the higher temperature range of transformation, in which diffusion processes associated with the transformation of austenite into pearlite occur more actively. In the range of rates from 5 to 10 °C/s, the austenite decomposition occurs according to the pearlite and martensitic mechanism, which leads to the formation of a pearlite-martensite structure. When the austenite of the steel under study is cooled at a rate of 30 and 100 °C/s, the austenite transforms according to the martensitic mechanism, and a martensitic structure with high hardness is formed. With an increase in the cooling rate of R350LHT steel, an increase in hardness is observed from 289 (at 0.1 °C/s) to 864 – 0 896 HV (at 100 and 30 °C/s, respectively). The conducted studies allow the boundaries of the search for optimal parameters of welding and heat treatment modes of the investigated rail steel to be narrowed. To obtain the required structures and physical and mechanical properties (austenite of R350LHT steel undergoes decomposition by the pearlite mechanism), cooling should be carried out at a rate of no more than 1 °C/s.

Keywords: rail steel, austenite, ferrite, pearlite, supercooled austenite decomposition, continuous cooling, isothermal conditions

Funding. The work was supported by the RFBR and the Kemerovo Region, Scientific project No. 20-48-420003 p_a “Development of physicochemical and technological fundamentals of creation of essentially new welding method for differentially heat-strengthened rails”.

For citation: Polevoi E.V., Simonov Yu.N., Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Bashchenko L.P. Phase and structural transformations when forming a welded joint from rail steel. Report 1. Thermokinetic diagram of decomposition of supercooled austenite of R350LHT rail steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 95–103. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-95-103>

ВВЕДЕНИЕ

Сварка железнодорожных рельсов основана на детальном представлении основных характеристик и особенностей рельсовых сталей [1 – 5]. Кроме химического состава, к числу таких характеристик относят данные о положении критических точек и кинетике распада переохлажденного аустенита, о чувствительности стали к перегреву и росту зерна, о прокаливаемости и физико-механических свойствах стали [6 – 12]. Большое значение имеют сведения о кинетике превращения переохлажденного аустенита, на основании которых решаются вопросы обеспечения необходимой толщины закаленного слоя, осуществляется выбор режимов термической обработки и соответственно обеспечение требуемых показателей получаемых физико-механических свойств [13 – 17].

Следует отметить, что большинство видов термической обработки конструкционных сталей проводят с нагревом обрабатываемого материала выше критических температур A_{c1} или A_{c3} (то есть до температур существования высокотемпературной фазы – аустенита), а формирование окончательного структурного состояния стали в таком случае происходит при распаде аустенита, который переохладил ниже критических точек [18].

Наиболее полной характеристикой превращений аустенита при охлаждении стали каждой марки являются изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.

Изотермические диаграммы характеризуют кинетику распада аустенита при постоянной температуре переохлаждения. Такие диаграммы наглядны для сравнительной оценки разных сталей, а также для выявления роли легирувания и других факторов (температуры нагрева, размера зерна, пластической деформации и т.п.) на кинетику распада переохлажденного аустенита [19].

Термокинетические диаграммы характеризуют кинетику распада аустенита при непрерывном охлаждении. Эти диаграммы менее наглядны, но они имеют большое практическое значение, так как при термической обработке распад аустенита происходит при непрерывном изменении температуры, а не в изотермических условиях. Если известны скорости охлаждения в разных сечениях реальных изделий, то, нанося соответствующие кривые скоростей охлаждения на термокинетическую диаграмму, можно определить температуру превращений аустенита и оценить получаемую при этом структуру [20].

Превращение аустенита в субкритическом интервале температур может развиваться несколькими путями с образованием различных структурных составляющих. Обычно различают диффузионный, бездиффузионный и промежуточный механизмы превращения, которые развиваются каждый по своему закону и кинетике [19].

При диффузионном превращении аустенита происходит образование избыточных фаз феррита или карбида и образование феррито-карбидной смеси различной степени дисперсности. В зависимости от степени дисперсности феррито-карбидную смесь часто называют перлитом, сорбитом или трооститом. Две фазы в перлите (феррит и цементит) имеют вид чередующихся, близко расположенных друг к другу пластинок.

При более низких температурах обычно протекает промежуточное превращение аустенита. Температурный интервал и кинетика промежуточного превращения зависят в основном от химического состава аустенита. Этот интервал с увеличением содержания углерода и легирующих элементов смещается в сторону более низких температур.

Характерной особенностью промежуточного превращения является то, что при достижении определенного процента распада при данной температуре развитие превращения приостанавливается, оставляя большее или меньшее количество непревращенного аустенита.

Чем ниже температура превращения, тем полнее происходит промежуточное превращение и тем меньше остается нераспавшегося аустенита.

Под влиянием развития промежуточного превращения наблюдается изменение состава непревращенной части аустенита, главным образом по углероду, а возможно, и по некоторым другим элементам. В зависимости от химического состава стали непревращенный аустенит или обогащается, или обедняется углеродом, либо заметного изменения состава не происходит.

Продукты промежуточного превращения (бейнит) имеют игольчатое строение. При еще более низких температурах обычно развивается бездиффузионное превращение, связанное с образованием мартенсита и называемое мартенситным. В отличие от диффузионного или промежуточного превращения мартенситное развивается с очень большой скоростью.

При мартенситном превращении (как и при промежуточном) при данной температуре оно не доходит до конца, остается какое-то количество непревращенного аустенита. Чем больше степень переохлаждения аустенита ниже мартенситной точки, тем полнее происходит мартенситное превращение и тем меньше остается непревращенного аустенита. Температурный интервал мартенситного превращения почти однозначно определяется химическим составом аустенита. С увеличением содержания углерода и большинства легирующих элементов этот интервал смещается в область более низких температур [19].

Структура кристаллов мартенсита зависит от температуры мартенситного превращения, то есть положения точки M_n . При низких температурах мартенситного превращения (высокоуглеродистые стали) образуется пластинчатый (игольчатый) мартенсит, имеющий форму пластины или линзы. Пластинчатые кристаллы имеют двойникованное строение. В большинстве легированных конструкционных, а также углеродистых сталей при содержании менее 0,6 % С образуется пакетный (реечный) мартенсит. Пакетный мартенсит состоит из тонких параллельных мартенситных пластин, образующих пакет с приблизительно одинаковыми линейными размерами по всем направлениям.

Кинетика превращений аустенита (то есть вид диаграммы распада) зависит от множества факторов и прежде всего от химического состава аустенита. Поэтому температурные условия развития того или иного превращения могут меняться в весьма широких пределах.

Рельсы железнодорожные широкой колеи типов Р75 и Р65 изготавливают по ГОСТ 51685 – 2013 из конвертерной и электростали. Легирование стали некарбидообразующим кремнием уменьшает содержание железа в эвтектоидном сплаве, а легирование карбидообразующим марганцем увеличивает содержание углерода в эвтектоидном сплаве. Оба легирующих элемента смещают точку S в сторону меньших содержаний углерода.

Таким образом, по структуре в равновесном состоянии рассматриваемая сталь марки R350LHT является эвтектоидной.

В углеродистых и некоторых низколегированных сталях, содержащих некарбидообразующие элементы, диффузионное и промежуточное превращения протекают в близких температурных интервалах. Кремний и марганец, растворяющиеся в феррите, повышают устойчивость аустенита и сдвигают вправо кривые начала превращения. Кремний сдвигает минимальную устойчивость аустенита в область высоких температур, марганец, наоборот, смещает эту зону в сторону более низких температур [21].

Легирование стали кремнием и марганцем влияет и на кинетику промежуточного превращения. Марганец увеличивает продолжительность инкубационного периода промежуточного превращения, понижает температуру минимальной устойчивости аустенита и максимальную скорость превращения. Кремний вызывает торможение даже при самых низких температурах промежуточного превращения, при этом он способствует максимальному насыщению остаточного аустенита углеродом. Так, в сталях с 0,3 – 0,6 % С содержание углерода в остаточном аустените при промежуточном превращении может возрасти в два – три раза.

Легирующие элементы не оказывают заметного влияния на кинетику мартенситного превращения, но значительно изменяют положение мартенситных точек. Марганец существенно снижает температуру начала мартенситного превращения и увеличивает количество остаточного аустенита в закаленной стали. Кремний же не влияет на температурный интервал мартенситного превращения.

Данные предпосылки легли в основу разработки новой технологии сварки рельсов. Первые исследования проведены с использованием стали марки R350LHT по EN 13674-1:2017 (за исключением более низкого содержания ванадия), близкой по составу к стали марки Э76ХФ по ГОСТ Р 51685 – 2013, используемой для производства дифференцированно термоупрочненных рельсов на отечественных предприятиях. Для описания возможных структурных состояний, которые возможно получить при непрерывном охлаждении, а также в изотермических условиях, построены термокинетические и изотермические диаграммы распада переохлажденного аустенита исследуемой стали и на основании данных материалов проведена разработка новой технологии сварки дифференцированно термоупрочненных рельсов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дилатометрический анализ проводили на закалочном дилатометре Linseis L78 RITA с горизонтальным расположением образцов. Для непосредственного определения реальной температуры исследуемого

Химический состав исследуемой стали

Chemical composition of the studied steel

Марка стали	Содержание элемента, % (по массе)									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Al	Mo	S	P
Исследуемый металл	0,81	0,56	0,97	0,27	0,08	0,004	0,003	0,007	0,005	0,013
R350LHT по EN 13674-1:2017	0,70 – 0,82	0,13 – 0,60	0,65 – 1,25	≤0,30	≤0,20	≤0,030	≤0,004	≤0,20	≤0,025	≤0,030
Э76ХФ по ГОСТ 51685 – 2013	0,71 – 0,82	0,25 – 0,60	0,75 – 1,25	0,20 – 0,80	≤0,20	0,03 – 0,15	≤0,004	–	≤0,020	≤0,020

образца использовали термпару K-типа (Ni – NiCr), которую приваривали к боковой поверхности цилиндрических образцов. Нагрев проводили в инертной среде газообразного гелия высокой чистоты марки 6.0 (по ТУ 0271-001-45905715 – 02, чистота 99,9999 %). Охлаждение проводили также в потоке гелия марки 6.0. Исследовали дилатометрические образцы в форме цилиндра высотой 9 – 11 мм и диам. 3 – 4 мм. Сбор и обработку данных эксперимента осуществляли с помощью пакета программ WIN – DIL и Linseis Data Evaluation.

Для определения положения критической точки A_{c1} (температура начала превращения) нагрев образца из исследуемой стали проводили со скоростью 1,5 °C/с до 1000 °C. Температуру нагрева для построения термокинетической и изотермической диаграмм задали на 50 °C выше температуры окончания превращения. Температурный интервал превращения определяли по точке отрыва касательной от линейного участка термического расширения до и после фазового превращения.

При построении термокинетической диаграммы распада переохлажденного аустенита стали R350LHT нагрев образцов из исследуемой стали осуществляли со скоростью 1,5 °C/с до 825 °C с выдержкой при этой температуре 15 мин. Охлаждение от температуры нагрева осуществляли со скоростями 100, 30, 10, 7,5, 5, 1 и 0,1 °C/с до 30 °C (на термокинетической диаграмме распада переохлажденного аустенита по оси абсцисс откладывается время от момента начала охлаждения с температуры нагрева).

При построении изотермической диаграммы распада переохлажденного аустенита стали R350LHT нагрев образцов из исследуемой стали осуществляли со скоростью 1,5 °C/с до 825 °C с выдержкой при этой температуре 15 мин. От температуры нагрева до температуры изотермической выдержки образцы охлаждали со скоростью 100 °C/с. Изотермическую выдержку в области переохлажденного аустенита проводили при температурах 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350, 300 и 250 °C (на изотермической диаграмме распада переохлажденного аустенита по оси абсцисс откладывается время от момента начала изотермической выдержки).

Микродюрметрический анализ проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1 – 2007 на микротвердомере DuraScan-70 фирмы EMCO-TEST (Австрия) для проведения испытаний по Виккерсу методом восстановленного отпечатка вдавливанием четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием при нагрузке 500 г. На каждом образце измерения проводили по двум взаимно перпендикулярным диаметрам от края до края образца. В качестве числа твердости принято среднее арифметическое из 10 измерений.

Металлографические исследования проводили на микрошлифах образцов с использованием светового инвертированного микроскопа Olympus GX 51 (увеличение 500 крат). Обработку изображений проводили с применением программно-аппаратного комплекса анализа изображений SIAMS 700, программное обеспечение Olympus Stream Motion, версия 1.8.

Микрошлифы изготавливали путем запрессовки образцов на установке CitoPress-10 (Struers, Дания) при температуре 120 °C. Общее время на запрессовку и охлаждение составило 5 мин. Микрошлифы готовили на автоматизированном станке Tegramin-30 (Struers, Дания). Для выявления структуры осуществляли травление микрошлифа 3 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

Исследования процессов распада переохлажденного аустенита проводили методами дилатометрического, металлографического и дюрметрического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По содержанию химических элементов исследуемый металл соответствует требованиям EN 13674-1:2017 для стали марки R350HT, а также стали марки Э76ХФ по ГОСТ Р 51685 – 2013, за исключением ванадия, содержание которого ниже требований стандарта (см. таблицу).

Для определения температуры нагрева под аустенизацию перед непрерывным охлаждением для построения термокинетической диаграммы распада переохлажденного аустенита проводили непрерывный нагрев до 1000 °C со скоростью 1,5 °C/с, что соответствует скорости нагрева посадкой в горячую печь.

По результатам непрерывного нагрева по дилатометрической кривой методом касательной была определена критическая точка A_{c1} и температура окончания превращения при непрерывном нагреве. Так, температура A_{c1} составила 708 °С, а температура окончания превращения – 775 °С. Таким образом, для нагрева при исследовании была выбрана температура 825 °С для аустенитизации, превышающая температуру окончания превращения на 50 °С.

Нагрев для последующего изучения распада переохлажденного аустенита при непрерывном нагреве проводили со скоростью 1,5 °С/с до 825 °С. Выдержка при температуре аустенитизации составляла 15 мин. Охлаждение проводили со скоростями 100, 30, 10, 7,5, 5, 1 и 0,1 °С/с до 30 °С. Температуры начала и окончания превращения при нагреве и охлаждении определяли по точке отрыва касательной от линейного участка термического расширения до и после фазового превращения.

После дилатометрических измерений во время процесса термической обработки по заданным режимам были изготовлены микрошлифы и исследована микроструктура, также проведен микродюрометрический анализ. По результатам исследования построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита (рис. 1).

При охлаждении со скоростями 0,1 и 1 °С/с аустенит стали R350LHT претерпевает распад по перлитному механизму. Температурный интервал превращения составляет 706 – 637 и 691 – 617 °С соответственно. В структуре образцов после дилатометрических исследований обнаружены перлитные колонии (рис. 2). Следует отметить, что после охлаждения с более низкой скоростью структура перлита более крупная и обладает меньшей (289 HV) твердостью, что обусловлено более высоким температурным интервалом превращения, где более активно происходят диффузионные процессы, связанные с превращением аустенита в перлит. При большей (1 °С/с) скорости охлаждения твердость стали возрастает до 350 HV, что вызвано получением более дисперсной феррито-карбидной смеси.

Увеличение скорости охлаждения до 5 °С/с вызывает развитие превращения по двум механизмам: перлитному и мартенситному. В интервале температур 604 – 513 °С развивается перлитное превращение аустенита, при этом содержание феррито-карбидной смеси в структуре составляет 70 % (рис. 3, а). При дальнейшем охлаждении оставшийся после перлитного распада аустенит превращается в мартенсит при температурах ниже 196 °С. Твердость стали при этом составляет 450 HV.

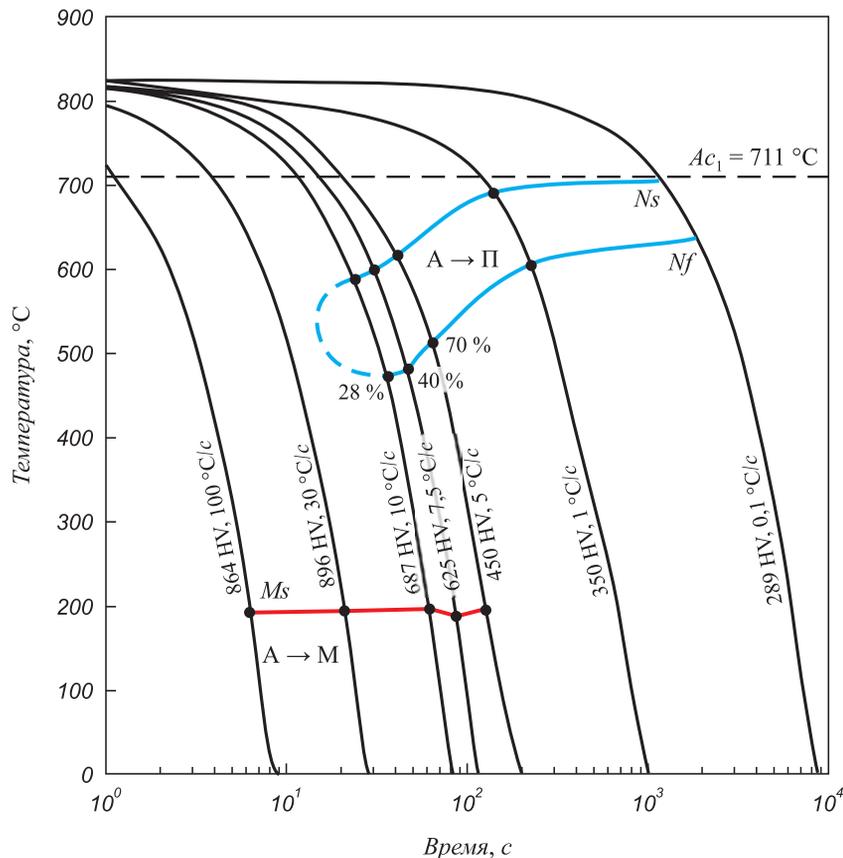


Рис. 1. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали марки R350LHT

Fig. 1. Thermokinetic diagram of decomposition of supercooled austenite of R350LHT steel



Рис. 2. Структура стали R350LHT после непрерывного охлаждения со скоростью 0,1 °C/s (а) и 1 °C/s (б)

Fig. 2. Structure of R350LHT steel after continuous cooling at a rate of 0.1 °C/s (a) and 1 °C/s (b)

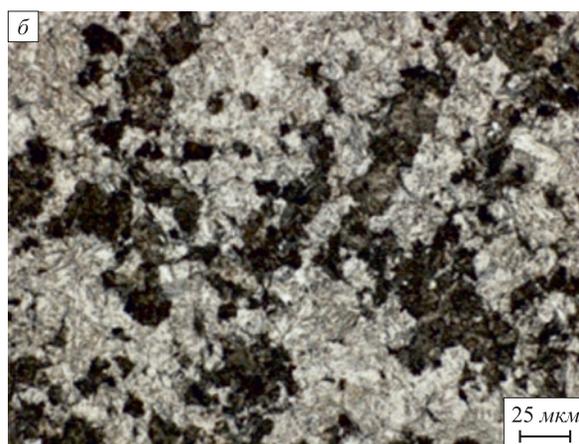


Рис. 3. Структура стали R350LHT после непрерывного охлаждения со скоростью 5 °C/s (а) и 7,5 °C/s (б)

Fig. 3. Structure of R350LHT steel after continuous cooling at a rate of 5 °C/s (a) and 7.5 °C/s (b)

Охлаждение со скоростью 7,5 °C/s также вызывает превращение аустенита по перлитному и мартенситному механизму. При этом в интервале 599 – 481 °C в перлит превращается 40 % аустенита (рис. 3, б), а оставшийся аустенит превращается в мартенсит при

температурах ниже 190 °C. Другими словами увеличивается количество мартенсита в структуре, что также приводит к росту твердости до 625 HV.

Дальнейшее повышение скорости охлаждения (с температуры 825 °C) до 10 °C/s вызывает снижение

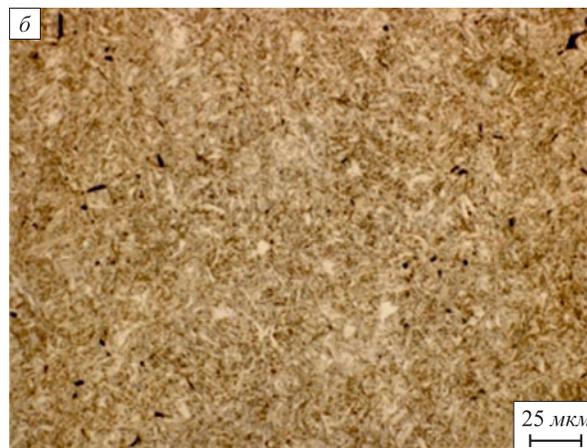
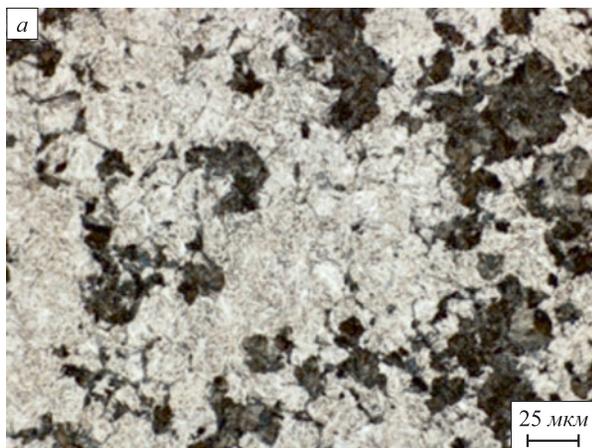


Рис. 4. Структура стали R350LHT после непрерывного охлаждения со скоростью 10 °C/s (а) и 30 °C/s (б)

Fig. 4. Structure of R350LHT steel after continuous cooling at a rate of 10 °C/s (a) and 30 °C/s (b)

температурного интервала перлитного распада аустенита до 590 – 475 °С. При этом доля превратившегося в перлит аустенита уменьшается до 28 % (рис. 4, а). Твердость стали R350LHT в результате находится на высоком уровне – 687 HV.

При охлаждении со скоростью 30 °С/с наблюдается мартенситная структура, что свидетельствует об отсутствии перлитного превращения в стали R350LHT при такой скорости охлаждения (рис. 4, б). Твердость исследуемой стали в данном случае равна твердости мартенсита закалки и составляет 896 HV.

Охлаждение со скоростью 100 °С/с также приводит к подавлению перлитного превращения и развитию мартенситного при температурах ниже 193 °С (рис. 5). Твердость стали в данном случае также равна твердости мартенсита закалки и составляет 864 HV.

Выводы

По результатам проведенных дилатометрических, металлографических и дюрOMETрических исследований процесса распада переохлажденного аустенита стали R350LHT при непрерывном охлаждении и в изотермических условиях построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали R350LHT. При исследовании распада переохлажденного аустенита при непрерывном охлаждении установлено, что охлаждение со скоростью 0,1 и 1 °С/с вызывает распад аустенита стали R350LHT по перлитному механизму. В интервале скоростей от 5 до 10 °С/с распад аустенита проходит по перлитному и мартенситному механизму, что приводит к формированию перлитомартенситной структуры. При охлаждении аустенита исследуемой стали со скоростью 30 и 100 °С/с аустенит

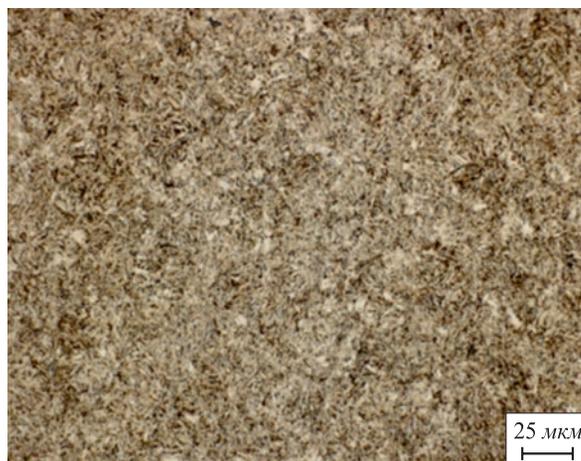


Рис. 5. Структура стали R350LHT после непрерывного охлаждения со скоростью 100 °С/с

Fig. 5. Structure of R350LHT steel after continuous cooling at a rate of 100 °C/s

превращается по мартенситному механизму с получением мартенситной структуры с высокой твердостью. При увеличении скорости охлаждения наблюдается увеличение твердости стали R350LH от 289 (при 0,1 °С/с) до 864 – 896 HV (при 100 и 30 °С/с соответственно).

Для гарантированного обеспечения перлитной структуры охлаждение стали R350LHT необходимо проводить со скоростью не более 1 °С/с. Вместе с тем следует отметить, что необходимо проведение дополнительных исследований кинетики распада аустенита стали марки R350HT при непрерывном охлаждении со скоростями 1 – 5 °С/с для уточнения предельных скоростей охлаждения, при которых обеспечивается полностью перлитная структура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Полевой Е.В., Волков К.В., Кузнецов Е.П., Головатенко А.В., Атконова О.П., Юнусов А.М. Разработка технологии производства дифференцированно термоупрочненных рельсов на ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК». В кн.: Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых скреплений. Сб. науч. докл. Екатеринбург: ОАО «УИМ», 2014. С. 93–101.
2. Myers J., Geiger G.H., Poirier D.R. Structure and properties of thermite welds in rails // *Welding Journal*. 1982. Vol. 258. No. 8. P. 258–268.
3. Тихомирова Л.Б., Ильиных А.С., Галай М.С., Сидоров Е.С. Исследование структуры и механических свойств алюминотермических сварных соединений рельсов // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия*. 2016. Т. 16. № 3. С. 90–95. <http://doi.org/10.14529/met160313>
4. Теория сварочных процессов / А.В. Коновалов, А.С. Куркин, Э.В. Макаров, В.М. Неровный, Б.Ф. Якушин; под ред. В.М. Неровного. М.: изд. МГТУ им. Баумана, 2007. 559 с.
5. Weingrill L., Krutzler J., Enzinger N. Temperature field evolution during flash-butt welding of railway rails // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 879. P. 2088–2093. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2088>
6. Ryuichi Y., Yuichi K., Yasuto F. Experimental examination for understanding of transition behaviour of oxide inclusions on gas
1. Polevoi E.V., Volkov K.V., Kuznetsov E.P., Golovatenko A.V., Atkonova O.P., Yunusov A.M. Development of technology for the production of differentially heat-strengthened rails at JSC “EVRAZ ZSMK”. In: *Improvement of the Quality and Operating Conditions of Rails and Rail Fasteners. Collection of Scientific Papers*. Yekaterinburg: ОАО “UIM”, 2014, pp. 93–101. (In Russ.).
2. Myers J., Geiger G.H., Poirier D.R. Structure and properties of thermite welds in rails. *Welding Journal*. 1982, vol. 258, no. 8, pp. 258–268.
3. Tikhomirova L.B., Il'inykh A.S., Galai M.S., Sidorov E.S. Investigation of structure and mechanical properties aluminothermic welded joints of rails. *Bulletin of South Ural State University. Series "Metallurgy"*. 2016, vol. 16, no. 3, pp. 90–95. (In Russ.). <http://doi.org/10.14529/met160313>
4. Konovalov A.V., Kurkin A.S., Makarov E.V., Nerovnyi V.M., Yakushin B.F. *Theory of Welding Processes*. Nerovnyi V.M. ed. Moscow: Bauman St. Tech. Univ., 2007, 559 p. (In Russ.).
5. Weingrill L., Krutzler J., Enzinger N. Temperature field evolution during flash-butt welding of railway rails. *Materials Science Forum*. 2016, vol. 879, pp. 2088–2093. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2088>
6. Ryuichi Y., Yuichi K., Yasuto F. Experimental examination for understanding of transition behaviour of oxide inclusions on gas pres-

- pressure weld interface: Joining phenomena of gas pressure welding // *Welding International*. 2014. Vol. 28. No. 7. P. 510–520. <http://doi.org/10.1080/09507116.2012.753237>
7. Fujii M., Nakanowatari H., Nariai K. Rail flash-butt welding technology // *JFE Technical Report*. 2015. No. 20. P. 159–163.
 8. Saita K., Karimine K., Ueda M., Iwano K., Yamamoto T., Hiroguchi K. Trends in rail welding technologies and our future approach // *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*. 2013. No. 105. P. 84–92.
 9. Dahl B., Mogard B., Grefot B., Ulander B. Repair of rails on-site by welding // *Svetsaren*. 1995. Vol. 50. No. 2. P. 10–14.
 10. Takimoto T. Latest welding technology for long rail and its reliability // *Tetsu-to-Hagane*. 1984. Vol. 70. No. 10. P. 40–45. http://doi.org/10.2355/tetsuohagane1955.70.10_1348
 11. Tachikawa H., Uneta T., Nishimoto H., Sasaki Y., Yanal J. Steel welding technologies for civil construction applications // *Nippon Steel Technical Report*. 2000. Vol. 82. No. 7. P. 35–41.
 12. Okumura M., Karimine K., Uchino K., Yurioka N. Development of field fusion welding technology for rail-road rails // *Nippon Steel Technical Report*. 1995. Vol. 65. No. 4. P. 41–49.
 13. Козырев Н.А., Шевченко Р.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Башченко Л.П. Разработка и моделирование технологического процесса сварки дифференцированно термоупрочненных железнодорожных рельсов. Промышленное опробование // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 5. С. 305–312. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-305-312>
 14. Shevchenko R.A., Kozyrev N.A., Kratko S.N., Kryukov R.E., Mikhno A.R. Development of technology for manufacturing rail strings for railway access roads to mines // *IOP Conference Series: Earth and Environmental*. 2019. Vol. 377. Article 0121021. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/377/1/012021>
 15. Калашников Е.А., Королев Ю.А. Технологии сварки рельсов: тенденции в России и за рубежом // *Путь и путевое хозяйство*. 2015. № 8. С. 2–6.
 16. Шур Е.А. Влияние структуры на эксплуатационную стойкость рельсов. В кн.: *Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов*. Сб. статей. Екатеринбург: УИМ, 2006. С. 37–63.
 17. Шур Е.А., Резанов В.А. Комплексный метод контактной сварки рельсов // *Вестник ВНИИЖТ*. 2012. № 3. С. 20–22.
 18. Блантер М.Е. Теория термической обработки. М.: Металлургия, 1984. 328 с.
 19. Попов А.А., Попова Л.Е. Справочник термиста. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. М.; Свердловск: Mashgiz, 1961. 430 с.
 20. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с.
 - sure weld interface: Joining phenomena of gas pressure welding. *Welding International*. 2014, vol. 28, no. 7, pp. 510–520. <http://doi.org/10.1080/09507116.2012.753237>
 7. Fujii M., Nakanowatari H., Nariai K. Rail flash-butt welding technology. *JFE Technical Report*. 2015, no. 20, pp. 159–163.
 8. Saita K., Karimine K., Ueda M., Iwano K., Yamamoto T., Hiroguchi K. Trends in rail welding technologies and our future approach. *Nippon Steel and Sumitomo Metal Technical Report*. 2013, no. 105, pp. 84–92.
 9. Dahl B., Mogard B., Grefot B., Ulander B. Repair of rails on-site by welding. *Svetsaren*. 1995, vol. 50, no. 2, pp. 10–14.
 10. Takimoto T. Latest welding technology for long rail and its reliability. *Tetsu-to-Hagane*. 1984, vol. 70, no. 10, pp. 40–45. http://doi.org/10.2355/tetsuohagane1955.70.10_1348
 11. Tachikawa H., Uneta T., Nishimoto H., Sasaki Y., Yanal J. Steel welding technologies for civil construction applications. *Nippon Steel Technical Report*. 2000, vol. 82, no. 7, pp. 35–41.
 12. Okumura M., Karimine K., Uchino K., Yurioka N. Development of field fusion welding technology for rail-road rails. *Nippon Steel Technical Report*. 1995, vol. 65, no. 4, pp. 41–49.
 13. Kozyrev N.A., Shevchenko R.A., Usol'tsev A.A., Prudnikov A.N., Bashchenko L.P. Welding of differentially heat-strengthened rails. Industrial testing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 5, pp. 305–312. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-305-312>
 14. Shevchenko R.A., Kozyrev N.A., Kratko S.N., Kryukov R.E., Mikhno A.R. Development of technology for manufacturing rail strings for railway access roads to mines. *IOP Conference Series: Earth and Environmental*. 2019, vol. 377, article 0121021. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/377/1/012021>
 15. Kalashnikov E.A., Korolev Yu.A. Rail welding technologies: Trends in Russia and abroad. *Put' i putevoe khozyaistvo*. 2015, no. 8, pp. 2–6. (In Russ.).
 16. Shur E.A. Influence of structure on rails service life. In: *Influence of Metal Matrix Properties on Rails Service Life. Collection of Papers*. Yekaterinburg: UIM, 2006, pp. 37–63. (In Russ.).
 17. Shur E.A., Rezanov V.A. Complex method of rails resistance welding. *Vestnik VNIIZhT*. 2012, no. 3, pp. 20–22. (In Russ.).
 18. Blanter M.E. *Heat Treatment Theory*. Moscow: Metallurgiya, 1984, 328 p. (In Russ.).
 19. Popov A.A., Popova L.E. *Heat-Treater Reference Book. Isothermal and Thermokinetic Diagrams of Supercooled Austenite Decomposition*. Moscow; Sverdlovsk: Mashgiz, 1961, 430 p. (In Russ.).
 20. Gol'dshtein M.I., Grachev S.V., Veksler Yu.G. *Special Steels*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 408 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Егор Владимирович Полевой, к.т.н., начальник бюро металловедения и термической обработки технического отдела рельсовой площадки, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

E-mail: egor.polevoj@evraz.com

Юрий Николаевич Симонов, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов», Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: simonov@pstu.ru

Николай Анатольевич Козырев, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiiu.ru

Egor V. Polevoi, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Bureau of Metal Science and Heat Treatment of Rail Production Technical Department, JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant”

E-mail: egor.polevoj@evraz.com

Yurii N. Simonov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Metal Science, Thermal and Laser Processing of Metals, Perm National Research Polytechnic University

E-mail: simonov@pstu.ru

Nikolai A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiiu.ru

Роман Алексеевич Шевченко, ассистент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: shefn1200@mail.ru

Людмила Петровна Бащенко, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-1878-909X

E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Roman A. Shevchenko, Assistant of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University

E-mail: shefn1200@mail.ru

Lyudmila P. Bashchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Thermal Power and Ecology", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0003-1878-909X

E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Поступила в редакцию 24.09.2020

После доработки 14.12.2020

Принята к публикации 22.12.2020

Received 24.09.2020

Revised 14.12.2020

Accepted 22.12.2020



УДК 669.187

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-104-111



ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ РАСЧЕТА СУЛЬФИДНОЙ ЕМКОСТИ ШЛАКОВ

А. А. Метелкин¹, О. Ю. Шешуков^{2,3}, М. В. Савельев⁴,
О. И. Шевченко¹, Д. К. Егизарьян^{2,3}

¹ Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 622031, Свердловская обл., Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 59)

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28)

³ Институт металлургии УрО РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

⁴ АО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (АО «ЕВРАЗ НТМК») (Россия, 622025, Свердловская обл., Нижний Тагил, ул. Металлургов, 1)

Аннотация. Рассмотрены вопросы удаления серы в агрегате ковш-печь. Коэффициент распределения серы зависит от сульфидной емкости шлака, коэффициента активности серы, окислительного потенциала среды и константы равновесия. Сульфидная емкость шлаков C_s является одной из важнейших характеристик рафинирующей способности шлаков, применяемых при внепечной обработке стали. Одним из факторов, влияющих на сульфидную емкость, является температура. Предложена формула, показывающая зависимость сульфидной емкости от оптической основности и температуры в интервале 1400 – 1650 °С. При оптической основности Λ не более 0,75 погрешность представленной формулы не превышает 6 %. Предложено выражение для расчета оптической основности, в котором учитывается влияние основных, кислых оксидов и амфотерного оксида Al_2O_3 . Показано, что шлаки, полностью состоящие из гомогенной фазы, обладают повышенной оптической основностью оксида алюминия. Гетерогенные шлаки обладают пониженной оптической основностью Al_2O_3 по сравнению с гомогенными шлаками. Возможно этот факт может быть объяснен тем, что в гомогенных шлаках наблюдается дефицит основного оксида CaO и при рассматриваемых условиях соединение Al_2O_3 начинает проявлять более основные свойства, чем кислотные. Таким образом, в гомогенных шлаках оптическая основность оксида алюминия повышенная и приближается к оптической основности оксида CaO. Расчеты, осуществленные на реальных плавках, показывают, что при увеличении содержания оксида Al_2O_3 в шлаке его оптическая основность снижается. Известное значение оптической основности позволяет определить сульфидную емкость шлака, коэффициент распределения серы между металлом и шлаком и, соответственно, конечное содержание серы в металле. Проведенные расчеты показывают, что для определения сульфидной емкости целесообразно применять ионную теорию шлаков.

Ключевые слова: десульфурация металла, агрегат ковш-печь, оптическая основность, сульфидная емкость

Для цитирования: Метелкин А.А., Шешуков О.Ю., Савельев М.В., Шевченко О.И., Егизарьян Д.К. Применение ионной теории для расчета сульфидной емкости шлаков // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 104–111. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-104-111>

APPLICATION OF IONIC THEORY TO CALCULATE SULFIDE CAPACITY OF SLAGS

A. A. Metelkin¹, O. Yu. Sheshukov^{2,3}, M. V. Savel'ev⁴,
O. I. Shevchenko¹, D. K. Egizaryan^{2,3}

¹ Nizhny Tagil Technological Institute (branch). Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (59 Krasno-gvardeiskaya str., Nizhny Tagil, Sverdlovsk Region 622031, Russian Federation)

² Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (28 Mira str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

³ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science (UB RAS) (101 Amundsena str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

⁴ JSC "Nizhny Tagil Iron and Steel Works" (1 Metallurgov str., Nizhny Tagil, Sverdlovsk Region 622005, Russian Federation)

Abstract. The article considers the issues of sulfur removal in the ladle-furnace unit. The sulfur distribution coefficient depends on sulfide capacity of the slag, sulfur activity coefficient, oxidizing potential of the medium and equilibrium constant. The sulfide capacity C_s of slags is one of the most important characteristics of refining capacity of the slags used in extra-furnace steel processing. One of the factors affecting the sulfide capacity is temperature. The formula was proposed showing the dependence of sulfide capacity on the optical basicity and temperature, in the temperature range of 1650 – 1400 °C and when the optical basicity Λ is not more than 0.75; the error of the presented formula does not exceed 6 %. The formula for calculating the optical basicity is proposed, which takes into account the influence of basic, acidic oxides and amphoteric oxide Al_2O_3 . It is shown that slags, completely consisting of a homogeneous phase, have an increased optical basicity of aluminum oxide. Heterogeneous slags have a reduced optical basicity of Al_2O_3 in comparison with homogeneous slags. Perhaps, this fact can be explained by the fact that in homogeneous slags there is a deficiency of the basic oxide CaO and in the conditions under consideration Al_2O_3 compound begins to exhibit more basic properties than acidic

ones, thus, in homogeneous slags, the optical basicity of aluminum oxide is increased and approaches optical basicity of CaO oxide. Calculations carried out on the basis of real heats have shown that with an increase in the content of Al_2O_3 oxide in the slag, its optical basicity decreases. Known value of the optical basicity makes it possible to determine sulfide capacity of the slag, sulfur distribution coefficient between metal and slag, and, accordingly, final sulfur content in the metal. The research results have shown that it is advisable to apply the ionic theory of slags for the sulfide capacity determination.

Keywords: metal desulfurization, ladle-furnace unit, optical basicity, sulfide capacity

For citation: Metelkin A.A., Sheshukov O.Yu., Savel'ev M.V., Shevchenko O.I., Egiazar'yan D.K. Application of ionic theory to calculate sulfide capacity of slags. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 104–111. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-104-111>

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач современной металлургии является получение требуемых свойств металла при минимальных затратах на его производство.

Для получения требуемых параметров стали необходимо многостадийное производство, включающее следующее [1]:

- предварительное рафинирование (удаление серы из чугуна);
- основное рафинирование (окисление примесей в сталеплавильном агрегате);
- дополнительное рафинирование (удаление серы в агрегате ковш-печь (АКП) путем перевода ее в шлак);
- дегазация (удаление растворенных в металле газов).

Ковшовая металлургия является одной из последних стадий, основной задачей которой является доводка жидкого металла до заданного и однородного химического состава, необходимой температуры, высокой степени чистоты по неметаллическим включениям и вредным примесям [1 – 5].

Одной из примесей, снижающей служебные свойства стали, является сера, поэтому решение вопроса об ее удалении из металла является важной практической задачей [1, 2, 6 – 16].

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является изучение процессов удаления серы в агрегате ковш-печь.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Известно, что коэффициент распределения серы между металлом и шлаком определяется по следующей формуле [17]:

$$L_s = \frac{(S)}{[S]} = C_s \gamma_{[S]} \frac{1}{p_{\{O_2\}}^2} \frac{1}{K_{[S]}}, \quad (1)$$

где C_s – сульфидная емкость шлака; $\gamma_{[S]}$ – коэффициент активности серы в металле; $p_{\{O_2\}}^2$ – окислительный потенциал среды; $K_{[S]}$ – константа равновесия реакции распределения серы между металлом и шлаком.

Коэффициент активности серы в металле, окислительный потенциал среды, константа равновесия реакции распределения серы между металлом и шлаком являются достаточно изученными и представлены в работах [1, 18 – 21].

Сульфидная емкость шлаков C_s является одной из важнейших характеристик рафинирующей способности шлаков, применяемых при внепечной обработке стали. Эта величина определяется как функция f от температуры и состава шлака, то есть это величина экспериментально определяемая и термодинамически оцениваемая [17].

Одним из факторов, влияющих на сульфидную емкость, является температура.

В работе [22] было изучено, как температура влияет на изменение сульфидной емкости от оптической основности (рис. 1).

По данным работы [20] сульфидная емкость шлака при любой температуре в интервале 1400 – 1700 °С может быть определена по следующему выражению:

$$\lg C_s = \frac{22\,690 - 54\,640\Lambda}{T} + 43,6\Lambda - 25,2. \quad (2)$$

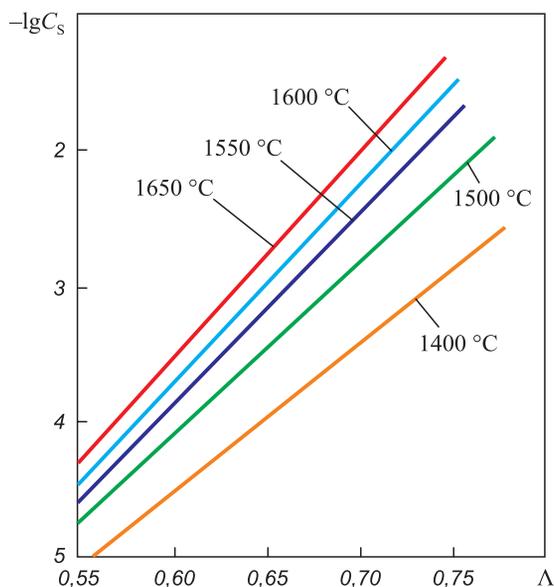


Рис. 1. Зависимость сульфидной емкости $\lg C_s$ от оптической основности при разных температурах

Fig. 1. Dependence of $\lg C_s$ sulfide capacity on optical basicity at different temperatures

При расчетах коэффициента распределения серы было определено, что погрешность формулы (2) по отношению к графикам (рис. 1) составляет более 15 %, поэтому использование этой формулы для точных теоретических расчетов затруднительно.

Математически графики (рис. 1) могут быть описаны уравнением [23]:

$$\lg C_s = 14,3\Lambda - 7,01 - \frac{9908,1}{T}. \quad (3)$$

В интервале температур 1400 – 1650 °С и при оптической основности Λ не более 0,75 погрешность представленной формулы не превышает 6 %.

В качестве критерия основности оксидных расплавов наиболее часто используют оптическую основность, которая характеризуется как способность анионов кислорода, присутствующих в шлаке, отдавать свои электроны ионам-акцепторам (зондовым ионам) [24]. Для систем, состоящих из чистых оксидов, оптическая основность Λ связана с электроотрицательностью элементов по Полингу (X_i) следующим соотношением [24]:

$$\Lambda_i = \frac{1}{1,36(X_i - 0,26)}. \quad (4)$$

В более ранних работах было определено, что для систем, состоящих из чистых оксидов, оптическая основность связана с электроотрицательностью катиона по Полингу (X_i) выражением [22]:

$$\Lambda_i = \frac{0,75}{X_i - 0,25}. \quad (5)$$

Применение уравнений (4) и (5) позволяет найти оптическую основность для любых многокомпонентных систем, состоящих из непереходных (неамфотерных) металлов, по следующему соотношению [23, 24]:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n (X_i \Lambda_i) = X_{MeO_1} \Lambda_{MeO_1} + X_{MeO_2} \Lambda_{MeO_2} + \dots + X_{MeO_n} \Lambda_{MeO_n}, \quad (6)$$

где X_i – эквивалентная доля анионов, вносимых данным компонентом; Λ_i – оптическая основность компонента системы.

Оптическая основность характеризуется способностью анионов кислорода отдавать свои электроны ионам-акцепторам [24]. С позиции ионного строения шлаков основностью принято считать наличие «свободных» анионов кислорода. В обоих случаях основность шлака определяется наличием «свободных» анионов кислорода или их активностью в расплавленных оксидах [24 – 26].

По данным работ [18, 24, 26] оксидный расплав можно представить как упаковку анионов кислорода (O^{2-}), между которыми расположены остальные компо-

ненты расплава: катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO^{4+} , Al^{3+} и др. Катионы значительно отличаются друг от друга силой электростатического поля.

Катионы кислых оксидов (Si^{4+} , P^{5+} , B^{3+}) обладают наибольшей силой электрического поля (меньшим радиусом при большем заряде), поэтому интенсивнее притягивают к себе отрицательно заряженные ионы кислорода O^{2-} , образуя комплексные анионы типа SiO_4^{4-} . Находящиеся в рассматриваемых комплексах анионы кислорода не принимают участия в химических реакциях, тем самым снижается рафинировочная способность шлака [26].

Катионы металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , не обладающие большой электростатической силой (большой радиус при меньшем заряде), не способны сформировать стабильные комплексные анионы, поэтому ввод в шлак основных оксидов приводит к увеличению содержания «свободных» анионов кислорода и увеличению рафинировочных свойств шлака.

Катионы Al^{3+} , обладающие электростатическим полем средней силы, могут проявлять как основные, так и кислотные свойства в зависимости от состава шлака.

Учитывая ионную природу строения металлургических шлаков, рассчитаем оптическую основность по формуле:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{осн}} - \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{кис}} + X_{Al_2O_3} Y_{Al_2O_3}; \quad (7)$$

здесь X_i – эквивалентная доля анионов, вносимых данным компонентом; Y_i – параметр взаимодействия рассматриваемого оксида, связанный с электроотрицательностью элементов по Полингу; $Y_{Al_2O_3}$ – параметр взаимодействия оксида Al_2O_3 .

В предлагаемой формуле учитывается влияние основных и кислых оксидов, а также присутствие оксида Al_2O_3 .

Для основных и кислых оксидов оптическая основность определена, также она известна и для амфотерных оксидов. Однако, как было показано в работе [25], оксид Al_2O_3 может проявлять как основные, так и кислотные свойства, то есть соответственно будет изменяться и оптическая основность в зависимости от состава шлака.

Для расчета рационального состава шлака, наводимого в АКП, необходимо изучить изменение свойств соединения Al_2O_3 .

В сталеразливочном ковше при обработке в АКП наводят жидкоподвижные высокоосновные шлаки следующего химического состава [25]: 45,0 – 61,9 (54,0) % CaO ; 10,0 – 30,2 (22,1) % SiO_2 ; 1,8 – 29,6 (13,5) % Al_2O_3 ; 2,1 – 9,8 (7,3) % MgO ; менее 1,0 % FeO ; менее 1,0 % MnO (в скобках указано среднее значение).

Для определения параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ были проанализированы плавки в АКП, для каждой отобранной плавки рассчитаны:

- $L_{S_{\text{прак}}}$ – фактический коэффициент распределения серы в металле;
- $\gamma_{[S]}$ – коэффициент активности серы в металле;
- $p_{[O_2]}^{\frac{1}{2}}$ – окислительный потенциал среды;
- $K_{[S]}$ – константа равновесия реакции распределения серы между металлом и шлаком;
- C_S – сульфидная емкость шлака (рассчитывали таким образом, чтобы $L_{S_{\text{прак}}} = L_{S_{\text{теор}}}$ за счет изменения параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$).

Расчетные и реальные показатели представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что в шлаках, полностью состоящих только из гомогенной фазы, параметр взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ показывает повышенные значения. В гетерогенных шлаках параметр взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ ниже, чем в гомогенных шлаках. Это можно объяснить тем, что в гомогенных шлаках присутствует дефицит основного оксида CaO (основной источник «свободных» анионов кислорода), и в рассматриваемых условиях оксид Al_2O_3 начинает проявлять более основные свойства, чем кислотные. Таким образом, в гомогенных шлаках параметр взаимодействия оксида алюминия повышенный.

Также необходимо отметить, что при повышении содержания оксида Al_2O_3 в шлаке его параметр взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ снижается и при его концентрации в шлаке более 30 % этот оксид проявляет кислотные свойства, что хорошо согласуется с результатами лабораторных исследований [25].

Учитывая значительное расхождение в рафинирующих свойствах рассматриваемых шлаков, необ-

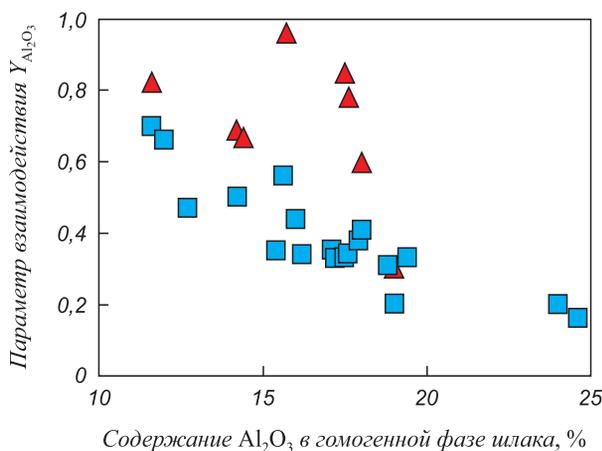


Рис. 2. Зависимость параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ от типа шлака и содержания в нем оксида Al_2O_3 :

▲ – гомогенный шлак, ■ – гетерогенный шлак

Fig. 2. Dependence of $Y_{Al_2O_3}$ interaction parameter on the slag type and content of oxide Al_2O_3 in it:

▲ – homogeneous slag, ■ – heterogeneous slag

ходимо изучить изменение параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ для гомогенных и гетерогенных шлаков отдельно.

Оптическая основность $\Lambda_{Al_2O_3}$ гетерогенных шлаков по расчетам представлена на рис. 3.

С увеличением содержания оксида Al_2O_3 в шлаке снижается параметр взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$, который может быть определен следующим выражением:

$$Y_{Al_2O_3}^{\text{гетеро}^*} = -0,0365(Al_2O_3) + 1,013, \quad (8)$$

где (Al_2O_3) – содержание оксида в гомогенной составляющей металлургического шлака.

Оптическая основность гетерогенных шлаков, наводимых в сталеразливочном ковше в АКП, может быть определена следующим выражением:

$$\Lambda = \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{осн}} - \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{кис}} + X_{Al_2O_3} (-0,0365(Al_2O_3) + 1,013). \quad (9)$$

Данные по расчетам параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ гомогенных шлаков представлены на рис. 4.

По данным работы [25] известно, что при содержании оксида Al_2O_3 до 16 % в шлаке он проявляет основные свойства, поэтому для рассматриваемых условий принимаем максимальные (0,8) значения параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ (рис. 4). Тогда общая оптическая основность шлакового расплава, при данных условиях, будет определяться для гомогенных шлаков формулами:

$$\Lambda_{\text{гомо}}^{*0-16} = \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{осн}} - \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{кис}} + 0,8 X_{Al_2O_3}; \quad (10)$$

$$Y_{Al_2O_3}^{\text{гомо}} = -0,0069(Al_2O_3)^2 + 0,2175(Al_2O_3) - 0,9338; \quad (11)$$

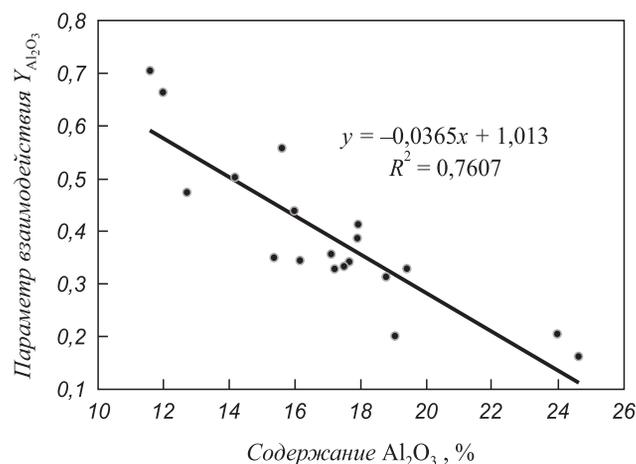


Рис. 3. Зависимость параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ в гомогенной составляющей гетерогенного шлака

Fig. 3. Dependence of $Y_{Al_2O_3}$ interaction parameter in the homogeneous component of heterogeneous slag

Расчетные и реальные показатели с отобранных плавок

Calculated and real indicators of selected heats

Плавка	$L_{S_{\text{факт}}}$	$L_{S_{\text{расч}}}$	$C_S \cdot 10^{-5}$	$\gamma_{[S]}$	$K_{[S]}$	$P_{O_2} \cdot 10^{-8}$	$\Lambda_{Al_2O_3}^{\text{гом}}^*$	$\Lambda_{Al_2O_3}^{\text{гетеро}}^*$	CaO, %	Al_2O_3 , %	SiO_2 , %	MgO, %	CaO(ТВ), %	MgO(ТВ), %
1	19,07	20,2	44,09	1,17	367,5	6,94	—	0,16	54,1	24,6	14,3	6,0	13,6	—
2	137,9	138,49	31,92	1,02	367,5	2,92	0,85	—	54,5	18,3	19,7	9,0	—	—
3	27,53	32,82	36,66	1,02	372,2	2,66	—	0,34	54,0	16,2	19,1	8,6	10,9	—
4	28,04	28,72	27,59	1,06	360,2	3,75	—	0,44	54,0	16,0	19,8	9,3	11,0	1,0
5	12,00	13,15	15,62	1,01	358,4	5,91	—	0,33	53,7	17,2	19,2	8,0	6,8	—
6	22,68	22,79	9,99	1,03	364,7	3,03	0,82	—	54,9	14,4	24,0	6,1	—	—
7	60,95	61,08	35,51	1,02	365,7	3,04	0,60	—	52,7	19,0	18,8	8,5	—	—
8	30,86	31,09	21,23	1,02	360,2	3,39	0,96	—	51,8	16,3	23,5	8,6	—	—
9	20,05	20,18	12,62	1,06	389,7	2,11	—	0,20	51,9	19,0	18,0	8,9	12,1	2,7
10	11,11	11,88	52,38	1,05	390,7	2,27	—	0,50	50,3	14,2	22,4	11,2	—	4,0
11	26,32	34,89	43,41	1,06	374,1	2,89	—	0,38	55,2	17,9	19,0	6,8	11,8	4,0
12	25,23	29,49	23,00	1,06	390,7	1,96	—	0,34	52,6	17,6	19,1	8,9	8,5	4,6
13	16,33	18,80	24,42	1,06	394,8	1,80	—	0,47	51,4	12,7	21,6	8,8	18,0	6,1
14	30,78	31,65	41,96	1,17	366,6	5,28	—	0,20	54,6	24,0	14,7	5,8	14,4	—
15	43,61	44,62	25,34	1,05	372,2	2,76	0,67	—	53,6	15,7	20,8	8,5	—	—
16	40,39	40,52	29,25	1,03	365,7	3,01	—	0,33	55,7	19,4	18,0	6,4	10,0	—
17	23,31	27,34	41,48	1,05	390,7	2,27	—	0,31	52,5	18,8	18,4	8,9	5,0	—
18	18,92	20,51	28,67	1,06	357,5	3,52	—	0,35	53,4	15,4	20,1	9,2	9,6	—
19	37,12	40,15	25,30	1,05	365,7	3,00	—	0,56	53,1	15,6	20,0	9,1	14,9	1,4
20	34,67	37,68	44,09	1,05	392,8	1,80	—	0,35	56,7	17,1	19,7	4,1	7,3	—
21	28,74	30,6	31,92	1,06	370,3	2,73	—	0,33	55,1	17,5	19,2	6,8	11,7	—
22	35,92	37,59	36,66	1,06	363,8	3,21	—	0,41	53,2	18,0	18,6	9,2	13,7	0,3
23	38,25	38,25	27,59	1,02	358,4	3,51	0,69	—	53,9	15,7	21,1	7,8	—	—
24	20,16	21,45	15,62	1,01	366,6	2,98	0,78	—	51,1	18,5	22,6	6,1	—	—
25	13,77	14,52	9,99	1,01	364,7	5,48	—	0,70	56,6	11,6	23,2	6,8	9,8	—
26	24,33	25,94	35,51	1,05	373,1	2,74	—	0,66	56,4	12,0	23,1	6,8	10,9	—
27	23,00	26,35	21,23	1,05	378,9	2,38	0,30	—	51,7	24,4	16,8	5,9	—	—

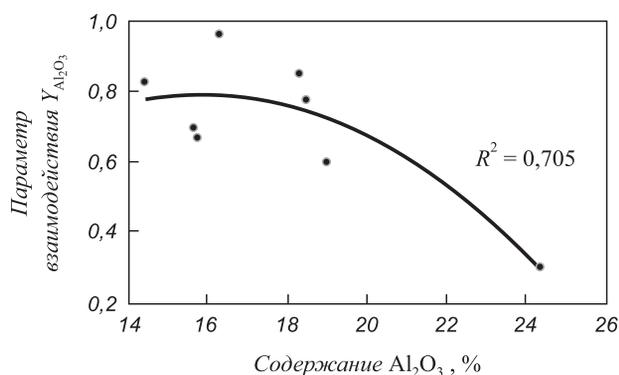


Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ от содержания глинозема в гомогенном шлаке

Fig. 4. Dependence of $Y_{Al_2O_3}$ interaction parameter change on the content of alumina in homogeneous slag

$$\Lambda_{\text{гомо}}^{*16-36} = \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{осн}} - \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{кис}} + X_{Al_2O_3} \left(-0,0069(Al_2O_3)^2 + 0,2175(Al_2O_3) - 0,9338 \right); \quad (12)$$

$$\Lambda_{\text{гомо}}^{*36} = \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{осн}} - \sum_{i=1}^n (X_i Y_i)_{\text{кис}} - X_{Al_2O_3}. \quad (13)$$

Зависимость (10) – при содержании Al_2O_3 до 16 %; (11), (12) – при содержании Al_2O_3 в интервале 16 – 36 %; (13) – при содержании Al_2O_3 более 36 %.

Если содержание оксида Al_2O_3 в шлаке более 16 %, тогда он начинает ослаблять основные свойства. При содержании в шлаке соединения Al_2O_3 в интервале от 16 до 36 % параметр взаимодействия $Y_{Al_2O_3}$ рассматриваемого оксида будет изменяться по формуле (11) и общая оптическая основность шлакового расплава при таких условиях будет определяться по формуле (10).

При содержании в шлаке оксида Al_2O_3 более 36 % этот оксид будет проявлять только кислотные свойства и общая оптическая основность будет определяться по формуле (13), однако для более точных расчетов формула требует уточнения.

Уравнения (9) – (13) позволяют определить оптическую основность шлака, наводимого в АКП, и рассчитать его рациональный состав, необходимый для проведения рафинировочных процессов.

Выводы

Теоретические расчеты, проведенные на реальных плавках, показывают, что для определения сульфидной емкости целесообразно применять ионную теорию шлаков. Определено изменение оптической основности $\Lambda_{Al_2O_3}$ при различном составе шлака. Известное значение оптической основности позволяет определить сульфидную емкость шлака, коэффициент распределения серы между металлом и шлаком и, соответственно, конечное содержание серы в металле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Бигеев А.М., Бигеев В.А. *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали*. Магнитогорск: МГТУ, 2000. 544 с.
2. *Металлургия стали* / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский, В.П. Григорьев, Ю.М. Нечкин, В.Ф. Кравченко, Д.И. Бородин. М.: *Металлургия*, 1983. 584 с.
3. Кньюппель Г. *Раскисление и вакуумная обработка стали. Основы и технология ковшовой металлургии*. М.: *Металлургия*, 1984. 414 с.
4. Fandrich R., Lungen H., Wuppermann C. Actual review on secondary metallurgy // *Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques*. 2008. Vol. 7-8. No. 105. P. 364–374. <http://doi.org/10.1051/metal:2008053>
5. Fandrich R., Lungen H.B., Wuppermann C. Secondary metallurgy – State of the art and research trends in Germany // *Stahl und Eisen*. 2008. Vol. 128. No. 2. P. 45–53.
6. Turkdogan E.T. Ladle deoxidation, desulphurisation and inclusions in steel – 1. Fundamentals // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1983. Vol. 1. No. 54. P. 1–10. <http://doi.org/10.1002/srin.19830519>
7. Pluschkell W. Metallurgical reaction techniques for adjusting very low contents of C, P, S and N in steel // *Stahl und Eisen*. 1990. Vol. 5. No. 110. P. 61–70.
8. Jonsson L., Sichen D., Jönsson P. A new approach to model sulphur refining in a gas-stirred ladle – A coupled CFD and thermodynamic model // *ISIJ International*. 1998. Vol. 3. No. 38. P. 260–267. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.38.260>
9. Cao Q., Pitts A., Nastac L. Numerical modelling of fluid flow and desulphurisation kinetics in an argon-stirred ladle furnace // *Ironmaking and Steelmaking*. 2018. Vol. 45. No. 3. P. 280–287. <http://doi.org/10.1080/03019233.2016.1262574>
1. Bigeev A.M., Bigeev V.A. *Steel Metallurgy. Theory and Technology of Steel Melting*. Magnitogorsk: MSTU, 2000, 544 p. (In Russ.).
2. Yavoiskii V.I., Kryakovskii Yu.V., Grigor'ev V.P., Nechkin Yu.M., Kravchenko V.F., Borodin D.I. *Steel Metallurgy*. Moscow: Metallurgiya, 1983, 584 p. (In Russ.).
3. Knyuppel' G. *Deoxidation and Vacuum Treatment of Steel. Basics and Technology of Ladle Metallurgy*. Moscow: Metallurgiya, 1984, 414 p. (In Russ.).
4. Fandrich R., Lungen H., Wuppermann C. Actual review on secondary metallurgy. *Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques*. 2008, vol. 7-8. no. 105, pp. 364–374. <http://doi.org/10.1051/metal:2008053>
5. Fandrich R., Lungen H.B., Wuppermann C. Secondary metallurgy – State of the art and research trends in Germany. *Stahl und Eisen*. 2008, vol. 128, no. 2, pp. 45–53.
6. Turkdogan E.T. Ladle deoxidation, desulphurisation and inclusions in steel – 1. Fundamentals. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1983, vol. 1, no. 54, pp. 1–10. <http://doi.org/10.1002/srin.19830519>
7. Pluschkell W. Metallurgical reaction techniques for adjusting very low contents of C, P, S and N in steel. *Stahl und Eisen*. 1990, vol. 5, no. 110, pp. 61–70. (In Germ.).
8. Jonsson L., Sichen D., Jönsson P. A new approach to model sulphur refining in a gas-stirred ladle – A coupled CFD and thermodynamic model. *ISIJ International*. 1998, vol. 3, no. 38, pp. 260–267. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.38.260>
9. Cao Q., Pitts A., Nastac L. Numerical modelling of fluid flow and desulphurisation kinetics in an argon-stirred ladle furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2018, vol. 45, no. 3, pp. 280–287. <http://doi.org/10.1080/03019233.2016.1262574>

10. Shen C., Liping W., Junbo G., Yuanwang P., Fei H. Industrial investigation of decarburization and desulphurization behaviour of 120 t new single snorkel degasser // *Ironmaking and Steelmaking*. 2020. Vol. 47. No. 7. P. 713–721. <http://doi.org/10.1080/03019233.2019.1580029>
11. Agapitov E.B., Lemeshko M.A., Sokolova M.S. Prospects for the use of hollow electrodes for deep desulfurization of steel in the ladle-furnace unit // *Materials Science Forum*. 2020. No. 989 MSF. P. 474–479. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.474>
12. Komolova O.A., Grigorovich K.V. Development of LF-software for modeling of refining processes in a ladle-furnace // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1. No. 1347. Article 012066. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012066>
13. Lin L., Hou Z.-X., Bao Y.-P., Wu Y.-X., Zhang L.-Q., Zeng J.-Q. Gasification desulfurization and resource utilization of ladle furnace refining slag [LF精炼渣的气化脱硫及资源化利用] // *Chinese Journal of Engineering*. 2018. No. 40. P. 154–160. <http://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.s1.022>
14. Socha L., Hudzieczek Z., Michalek K., Pilka V., Piegza Z. Verification of physical modelling of steel desulphurization in the plant conditions of the homogenization station. In: *METAL 2014 – 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*. 2014. P. 64–71.
15. Socha L., Bažan J., Gryc K., Morávka J., Styrnal P., Pilka V., Piegza Z. Optimisation of the slag mode in the ladle during the steel processing of secondary metallurgy // *Materiali in Tehnologije*. 2013. Vol. 5. No. 47. P. 673–678.
16. Adriana P., Teodor H., Lucia V., Vasile P. Research on desulphurization of steel with calcium aluminate synthetic slag with addition of titanium oxide. In: *International Conference on Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems, MEQAPS – Proceedings*. 2011. P. 147–151.
17. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Ярошенко Ю.Г., Мелинг В.В., Дресвякина Л.Е. Анализ массообменных процессов при ковшевом рафинировании стали в условиях газового перемешивания // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 9. С. 638–644. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-9-638-644>
18. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. 463 с.
19. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 288 с.
20. Итоги науки и техники. Теория металлургических процессов. М.: «ВИНИТИ», 1987. 208 с.
21. Коровин В.А., Леушин О.И., Палавин Р.Н., Колганов В.Н., Черкасов С.В., Костромин С.В. Внепечная обработка и качество металла // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2009. № 8. С. 13–15.
22. Соммервиль И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков / Пер. с англ. В кн.: *Инжекционная металлургия '86*. М.: Металлургия, 1990. С. 107–120.
23. Метелкин А.А., Шешуков О.Ю., Савельев М.В., Шевченко О.И., Егизарьян Д.К. К вопросу о десульфурации стали в агрегате «ковш-печь». В кн.: *Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина*. М.: ИМЕТ РАН, 2019. 128 с.
24. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. Екатеринбург: изд. ВПО УГТУ – УПИ, 2006. 62 с.
25. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егизарьян, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко. Нижний Тагил: изд. НТИ (филиал) УрФУ, 2017. 208 с.
26. Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Бонарь С.Н., Егизарьян Д.К., Цымбалист М.М., Сивцов А.В. Сульфидная емкость глиноземистых шлаков внепечной обработки стали и активность анионов кислорода // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 2017. № 2. С. 30–33.
10. Shen C., Liping W., Junbo G., Yuanwang P., Fei H. Industrial investigation of decarburization and desulphurization behaviour of 120 t new single snorkel degasser. *Ironmaking and Steelmaking*. 2020. vol. 47, no. 7, pp. 713–721. <http://doi.org/10.1080/03019233.2019.1580029>
11. Agapitov E.B., Lemeshko M.A., Sokolova M.S. Prospects for the use of hollow electrodes for deep desulfurization of steel in the ladle-furnace unit. *Materials Science Forum*. 2020, no. 989 MSF, pp. 474–479. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.474>
12. Komolova O.A., Grigorovich K.V. Development of LF-software for modeling of refining processes in a ladle-furnace. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, vol. 1, no. 1347, article 012066. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1347/1/012066>
13. Lin L., Hou Z.-X., Bao Y.-P., Wu Y.-X., Zhang L.-Q., Zeng J.-Q. Gasification desulfurization and resource utilization of ladle furnace refining slag [LF精炼渣的气化脱硫及资源化利用]. *Chinese Journal of Engineering*. 2018, no. 40, pp. 154–160. <http://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.s1.022>
14. Socha L., Hudzieczek Z., Michalek K., Pilka V., Piegza Z. Verification of physical modelling of steel desulphurization in the plant conditions of the homogenization station. In: *METAL 2014 – 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*. 2014, pp. 64–71.
15. Socha L., Bažan J., Gryc K., Morávka J., Styrnal P., Pilka V., Piegza Z. Optimisation of the slag mode in the ladle during the steel processing of secondary metallurgy. *Materiali in Tehnologije*. 2013, vol. 5, no. 47, pp. 673–678.
16. Adriana P., Teodor H., Lucia V., Vasile P. Research on desulphurization of steel with calcium aluminate synthetic slag with addition of titanium oxide. In: *International Conference on Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems, MEQAPS – Proceedings*. 2011, pp. 147–151.
17. Burmasov S.P., Gudov A.G., Yaroshenko Yu.G., Meling V.V., Dresvyakina L.E. The analysis of mass transfer in conditions of gas stirring at ladle refining of steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 9, pp. 638–644. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-9-638-644>
18. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Theory of Metallurgical Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1986, 463 p. (In Russ.).
19. Kazachkov E.A. *Calculations to the Theory of Metallurgical Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
20. *Results of Science and Technology. Theory of Metallurgical Processes*. Moscow: VINITI, 1987, 208 p. (In Russ.).
21. Korovin V.A., Leushin O.I., Palavin R.N., Kolganov V.N., Cherkasov S.V., Kostromin S.V. Extra-furnace processing and metal quality. *Chernaya Metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2009, no. 8, pp. 13–15. (In Russ.).
22. Sommerville I.D. Measurement, forecast and application of metallurgical slag capacities. In: *Injection Metallurgy '86*. Moscow: Metallurgiya, 1990, pp. 107–120. (In Russ.).
23. Metelkin A.A., Sheshukov O.Yu., Savel'ev M.V., Shevchenko O.I., Egizaryan D.K. On steel desulfurization in a ladle-furnace unit. In: *International Scientific Conference "Physical and Chemical Foundations of Metallurgical Processes" named after Academician A.M. Samarin*. Moscow: IMET RAS, 2019, 128 p. (In Russ.).
24. Novikov V.K., Nevidimov V.N. *Polymer Nature of Molten Slag*. Yekaterinburg: USTU-UPI, 2006, 62 p. (In Russ.).
25. Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Nekrasov I.V., Egizaryan D.K., Metelkin A.A., Shevchenko O.I. *Utilization of Refining Slag from Steelmaking Production*. Nizhnii Tagil: izd. NTI (branch) UrFU, 2017, 208 p. (In Russ.).
26. Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Bonar' S.N., Egizaryan D.K., Tsybalyist M.M., Sivtsov A.V. Sulfide capacity of alumina slag from extra-furnace steel processing and oxygen anions activity. *Chernaya Metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2017, no. 2, pp. 30–33. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Анатолий Алексеевич Метелкин, к.т.н., старший преподаватель кафедры металлургических технологий, Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета

E-mail: anatoliy82@list.ru

Олег Юрьевич Шешуков, д.т.н., профессор, директор Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов, Институт металлургии УрО РАН

E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Максим Владимирович Савельев, начальник отдела перспективного развития, АО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (АО «ЕВРАЗ НТМК»)

Олег Игоревич Шевченко, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой металлургических технологий, Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета

E-mail: Shevchenko-OI@ntiustu.ru

Денис Константинович Егиазарьян, к.т.н., доцент кафедры металлургии железа и сплавов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН

ORCID: 0000-0002-9833-7191

E-mail: avari@mail.ru

Anatolii A. Metelkin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Metallurgical Technology, Nizhny Tagil Technological Institute (branch), Ural Federal University

E-mail: anatoliy82@list.ru

Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Chief Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals", Institute of Metallurgy, UB RAS

E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Maksim V. Savel'ev, Head of Prospective Development Department, JSC "Nizhny Tagil Iron and Steel Works"

Oleg I. Shevchenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Metallurgical Technology, Nizhny Tagil Technological Institute (branch), Ural Federal University

E-mail: Shevchenko-OI@ntiustu.ru

Denis K. Egiazar'yan, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metallurgy of Iron and Alloys", Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Senior Researcher, Institute of Metallurgy, UB RAS

ORCID: 0000-0002-9833-7191

E-mail: avari@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2020

После доработки 09.11.2020

Принята к публикации 04.12.2020

Received 27.10.2020

Revised 09.11.2020

Accepted 04.12.2020



УДК 669.046:662.61:66.971

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-112-121



ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЫЛЕ- И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГАЗОКИСЛОРОДНОЙ ПРОДУВКЕ КОНВЕРТЕРНОЙ ВАННЫ

В. В. Солоненко, Е. В. Протопопов, М. В. Темлянцев,
Н. Ф. Якушевич, С. О. Сафонов

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

Аннотация. Проведено исследование особенностей процессов пыле- и дымообразования при газокислородной продувке конвертерной ванны. Определены основные причины, вызывающие угар металла. Изучены особенности влияния основных параметров процесса на потери металла при пылевыносе и испарении железа в реакционной зоне. Выполнена оценка процесса распыления металла за счет всплывающих пузырей CO, который определяется скоростью их подъема на поверхность ванны. Определены особенности температурного режима реакционной зоны и баланса тепла при добавке топлива к кислородному потоку. Добавка топлива к кислороду позволяет увеличить приход тепла в ванну, при этом уменьшает скорость обезуглероживания. Это способствует уменьшению количества выносимой пыли, образующейся при разрыве и дроблении пленок металла газовыми пузырями. Рассмотрено влияние использования кислорода продуктов горения на окисление примесей металла. На примере продувки углеродистой и легированной стали для прокатных валков показано, что степени разложения CO₂ и H₂O в ванне являются основными характеристиками газокислородной продувки. Эти показатели определяют окислительные и нагревательные свойства дутья. Выполнена оценка изменения суммарного, усвоенного тепла и его потерь с отходящими газами в зависимости от степени разбавления кислородного потока природным газом (метаном). В данных условиях использование погружных факелов горения при изменении окислительной способности факелов позволяет решать различные технологические задачи, в том числе является эффективным способом уменьшения пылевыведения в конвертерном процессе.

Ключевые слова: газокислородная продувка, металл, топливо, реакционная зона, погружные факелы, всплывающие пузыри, пылевынос, дымообразование

Для цитирования: Солоненко В.В., Протопопов Е.В., Темлянцев М.В., Якушевич Н.Ф., Сафонов С.О. Особенности процессов пыле- и дымообразования при газокислородной продувке конвертерной ванны // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 112–121. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-112-121>

NATURE OF DUST AND SMOKE GENERATION DURING GAS-OXYGEN BLASTING IN CONVERTER BATH

V. V. Solonenko, E. V. Protopopov, M. V. Temlyantsev,
N. F. Yakushevich, S. O. Safonov

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

Abstract. The article presents the study of the nature of dust and smoke generation during gas-oxygen blasting of a converter bath. The main reasons causing metal waste have been determined. Influence of the process main parameters on metal loss has been studied during dust removal and evaporation of iron in the reaction zone. The authors have estimated the process of metal pulverization due to CO bubbles floating, determined by the rate of their rise to the bath surface. Specifics of temperature regime of the reaction zone and heat balance have been determined when adding fuel to the oxygen flow. Adding fuel to oxygen makes it possible to increase heat input into the bath, while reducing the rate of decarburization. This enables reduction of dust discharge during rupture and crush of metal films by gas bubbles. The effect of combustion products oxygen use on metal impurities oxidation is considered. By the example of blasting carbon and alloyed steel for mill rolls, it has been shown that the degrees of CO₂ and H₂O decomposition in the bath are the main qualities of gas-oxygen blasting. These indicators determine the oxidizing and heating properties of the blast. Assessment of change in total, consumed heat and its losses with exhaust gases, depending on degree of the oxygen flow dilution with natural gas (methane), has been carried out. Under these conditions, use of submersible combustion torches with change in their oxidizing ability makes it possible to solve various technological tasks, including provision of an effective way to reduce dust emission in converter process.

Keywords: gas-oxygen blast, metal, fuel, reaction zone, submerged torches, floating bubbles, dust discharge, smoke generation

For citation: Solonenko V.V., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Yakushevich N.F., Safonov S.O. Nature of dust and smoke generation during gas-oxygen blasting in converter bath. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 112–121. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-112-121>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений повышения эффективности кислородно-конвертерных процессов является продувка жидкой ванны факелами горения с использованием жидкого или газообразного топлива (рис. 1). Верхняя, верхне-боковая или встречная верхне-донная продувка конвертерной ванны позволяют обеспечить совмещение процессов рафинирования и подогрева металлошихты за счет тепла горения топлива и возможности воздействия факелами на окислительно-восстановительные процессы в ванне, влиять на показатели шлакообразования, а также процессы дымообразования и пылевыведения [1 – 7].

При рассмотрении возможных потерь металла [2, 8] при продувке конвертерной ванны следует различать процессы пылевыведения, связанные с выносом из конвертера отходящими газами капель металла, шлака и частиц сыпучих материалов, и дымовыведения при испарении веществ в высокотемпературных реакционных зонах с последующей частичной конденсацией паров в более «холодных» верхних горизонтах рабочего пространства. Интенсивное выделение бурого дыма по ходу продувки является существенной осо-

бенностью и недостатком процесса и в значительной степени зависит от температуры в реакционных зонах и интенсивности перемешивания ванны. Содержание пыли, в зависимости от скорости потока отходящих газов (скорости обезуглероживания) и степени вспенивания шлако-металлической эмульсии, может составлять 80 – 120 и даже 250 – 350 г/м³, а потери железа с пылью могут достигать 0,4 – 1,2 % от массы металлозавалки. При этом потери металла с дымом при продувке кислородом обычно составляют 0,8 – 1,5 % [2].

В целом определенные на основании практических данных показатели свидетельствуют о довольно значительных потерях металла и снижении выхода жидкой стали при продувке ванны погружными струями, поэтому требуется их дополнительный учет и анализ.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПЫЛЕ- И ДЫМООБРАЗОВАНИЯ

К основным причинам, вызывающим повышенный угар металла, можно отнести:

– дробление металла на капли за счет динамической энергии газовых струй с последующей эжекцией капель в струю;

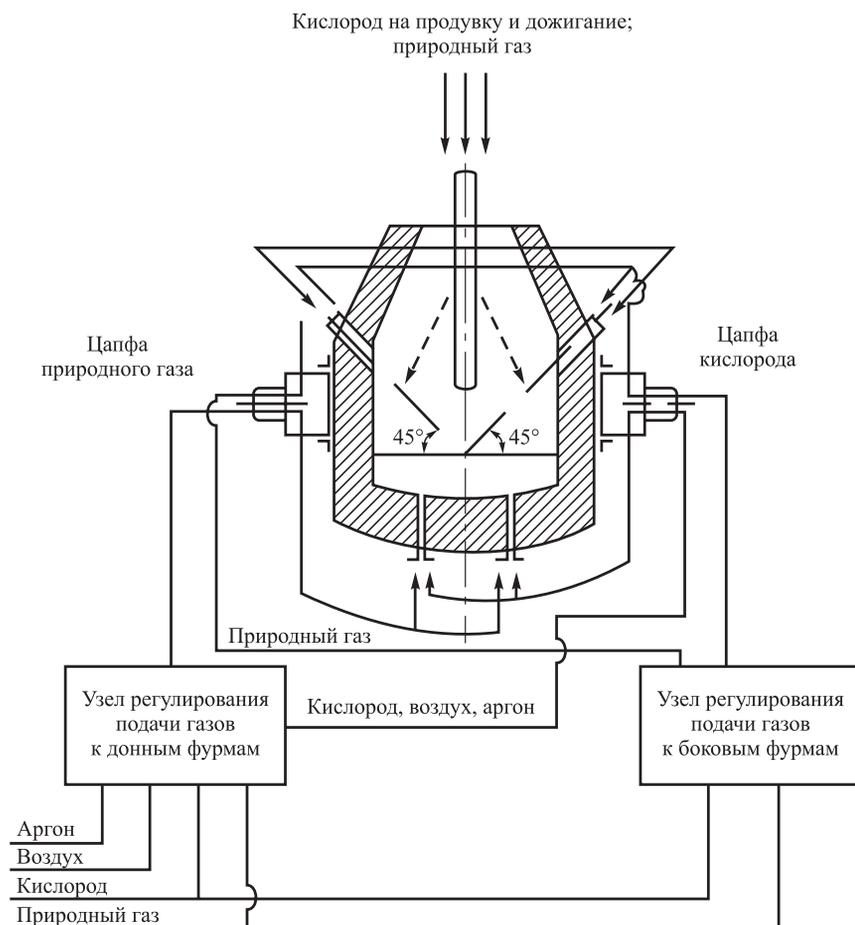


Рис. 1. Схема кислородно-топливного конвертера для выплавки стали

Fig. 1. Scheme of an oxygen-fuel converter for steelmaking

– разбрызгивание и распыление металла пузырями СО при выходе на поверхность ванны с учетом энергии разрыва пленки пузыря;

– испарение металла в высокотемпературных реакционных зонах.

При определенных допущениях дробление металла на капли за счет динамической энергии струи можно представить как работу образования новой поверхности и выразить как

$$A = S\sigma, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности раздела фаз, м^2 ; σ – удельное поверхностное натяжение, $\text{Дж}/\text{м}^2$ (например, для железоуглеродистых расплавов в зависимости от содержания углерода при $[C] = 1,0 \div 1,5 \%$ можно принять $\sigma = 1250 \cdot 10^4 \text{ мДж}/\text{м}^2$) [9].

В соответствии с данными работ В.И. Баптизманского и В.Б. Охотского [1, 10] на образование новой поверхности (то есть на дробление металла и эжекцию капель в газовые струи) расходуется чуть более 1,0 % динамической энергии струи на выходе из сопла.

Площадь поверхности раздела фаз составляет

$$S = \frac{A}{\sigma} = \frac{0,01E_{O_2}}{\sigma}, \quad (2)$$

где E_{O_2} – динамическая энергия струи на выходе из сопла.

Если принять скорость истечения струи из сопел Лаваля порядка 350 – 500 м/с, то при расходе 1 м^3 кислорода может образоваться поверхность газ – металл – шлак 63 – 70 и даже 150 – 350 м^2 при высокой степени дробления расплава на капли [1].

По известному размеру пылевидных частиц можно определить их удельную поверхность [11]:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho_p^{\text{Me}} d}, \quad (3)$$

где ρ_p^{Me} – плотность распыленного металла; d – диаметр частиц.

При среднем размере пылевидных частиц 10 – 25 $\mu\text{м}$ их удельная поверхность составит 32 – 60 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким образом, 1 м^3 вдуваемого кислорода за счет распыления металла способен образовать 1,10 – 1,82 г и более пыли.

В результате механического распыления металла газовыми струями выходящие из реакционных зон отходящие газы содержат значительное количество пыли, в особенности в начальный период продувки конвертерной ванны (в условиях отсутствия слоя вспененного шлака) и в период интенсивного газовыделения при высокой скорости окисления углерода. Кроме того, в начале продувки при высоком содержании углерода поверхностное натяжение металла уменьшается,

что способствует увеличению вновь образованной поверхности, то есть фактического количества уносимой пыли.

В таких условиях скорость истечения газовых струй, формирующихся в дутьевых устройствах, может значительно превышать звуковую, что резко повышает динамическую энергию струи [1, 3, 10, 12]. В результате количество металла, распыленного газовыми струями, может достигать 5 – 10 $\text{г}/\text{м}^3$ отходящих газов, а при «сворачивании» шлака даже 250 – 350 $\text{г}/\text{м}^3$ [1]. Борьба с этим источником пылеобразования весьма трудно, так как практически во всех процессах, где применяется продувка ванны, стремятся к увеличению скорости окислительных струй, поскольку это увеличивает степень усвоения кислорода и улучшает перемешивание ванны.

Единственным реальным мероприятием, уменьшающим распыление металла струей, является заглубливание ее в ванну. В этом случае образовавшаяся пыль может быть снова поглощена ванной, а значительная часть энергии струй будет использована на образование межфазной поверхности между металлом, шлаком и газом и на создание циркуляционных зон. Примером снижения пылевыведения при заглубливании реакционных зон в ванну может служить кислородно-конвертерный процесс с донным дутьем [13 – 15].

При продувке ванны факелом разбрызгивание металла сильнее, чем при кислородной продувке вследствие вдувания большего объема газов. Возможным известным решением проблемы снижения брызгообразования может быть дополнительное перемешивание ванны при использовании механического вращения продувочных устройств или самого агрегата [1 – 4, 13 – 15]. В этом случае объем реакционной зоны увеличивается в 3 – 5 раз по сравнению с обычной продувкой, а энергия струи расходуется не на разбрызгивание расплава, а на дополнительное образование межфазной поверхности.

Представляет интерес оценка процесса распыления металла за счет всплывающих пузырей оксида углерода {СО}, который определяется прежде всего скоростью их подъема на поверхность ванны. Так, по данным В.И. Явойского [9] скорость всплывания пузырей U может быть определена по зависимости

$$U = U_0 + \frac{m_{O_2}^2 \omega_{O_2}^2}{2mg} + \frac{V_{CO} \rho h}{m}, \quad (4)$$

где U_0 – конвективная скорость металла, вызванная разностью удельных масс (эта скорость имеет малую величину и ею можно пренебречь); m_{O_2} – масса вдуваемого кислорода, $\text{кг}/\text{с}$; ω_{O_2} – скорость истечения кислорода из сопла, $\text{м}/\text{с}$; m – масса металла, вовлекаемого струей в циркуляцию, кг ; V_{CO} – скорость образования СО, $\text{м}^3/\text{с}$; ρ – плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; h – высота ванны в спокойном состоянии, м .

Расчеты показывают, что для различных вариантов конвертерного процесса величина U не будет превышать 5 м/с. Отсюда следует, что энергия, развиваемая пузырями при всплывании, в сотни раз меньше энергии струи вдуваемого кислорода. Следовательно, можно предположить, что пузыри оксида углерода {CO} образуют во столько же раз меньше пыли.

Следует обратить внимание на то, что пузырь по мере всплывания под действием сил сопротивления приобретает «грибовидную» форму, а скорость всплывания пузыря такой формы определяется по эмпирическому уравнению:

$$U = \frac{R^{0,4} \sigma_{Me}}{k \rho_{Me}^{0,056} \eta_{Me}^{0,5}}, \quad (5)$$

где R – максимальный радиус пузыря, м; k – эмпирическая постоянная; ρ_{Me} , σ_{Me} и η_{Me} – плотность, поверхностное натяжение и динамическая вязкость металла.

На интенсивное образование пыли при разрушении оболочек всплывающих пузырей также указывает ряд исследователей [16, 17]. К основным доказательствам можно отнести известный факт повышения пылеобразования при увеличении скорости обезуглероживания расплава и, в целом, зависимости количества образовавшейся пыли от содержания углерода в ванне. При этом энергия разрыва пузырей зависит от парциального давления газа внутри них и в соответствии с данными работы [18] в начальный момент при зарождении пузырька может составлять 10^7 Н/м². В процессе всплывания пузыря к поверхности ванны и, соответственно, его росте давление в нем снижается и определяется давлением окружающей среды и поверхностным натяжением жидкой фазы. В соответствии с работами [9, 19] величина поверхностного натяжения между газом и шлаком, например, для системы FeO–CaO–SiO₂ находится в диапазоне 500 – 600 мН/м²; для металла поверхностное натяжение значительно больше, для расплава с содержанием [C] ≈ 1 % может составлять 1250 мН/м². Таким образом, пузыри {CO} при выходе на поверхность ванны всегда окружены пленкой металла; такие пузыри называют «королевками». Количество вынесенного металла в данном случае в виде королек зависит от суммарной величины поверхности пузырей {CO} и может достигать 8 – 11 % от массы шлака [1, 20, 21]. При этом металлическая пыль, выносимая из зоны продувки, содержит до 60 – 65 % чистого железа.

Образовавшиеся при разрыве пузыря частицы пыли могут выноситься отходящими газами либо обратно оседать в ванну. Интенсивность их возврата с достаточной степенью точности можно определить в соответствии с теорией кипящего слоя [22]. При всех прочих равных условиях эта интенсивность пропорциональна разности плотностей частицы и отходящего газа

$$\xi \equiv \sqrt{\rho_M - \rho_{отх}}, \quad (6)$$

где ξ – интенсивность возврата брызг в расплав; ρ_M и $\rho_{отх}$ – плотность выносимой частицы и отходящего газа.

При этом масса частицы зависит от того, окислена она или нет, что, в свою очередь, определяется составом газовой фазы над расплавом. При достаточно высокой температуре и окислительном потенциале газовой фазы, очевидно, протекают реакции окисления частиц с дополнительным пылевывосом.

В соответствии с зависимостью (6) нежелательно допускать окисления распыленных частиц металла: это будет в дальнейшем препятствовать оседанию их в ванну и приводить к сокращению выноса пыли. Для достижения этой цели необходимо стремиться уменьшать окислительный потенциал среды, в которой разбиваются пузыри: реализовать можно, например, при разбавлении дутья различными видами топлива или инертным газом (азотом, аргонem). Ранее полученная информация [23] по продувке металла кислородом при разбавлении азотом показывает, что этот метод снижает пылевыведение пропорционально количеству введенного азота для разбавления газового потока. Однако такие методы продувки не получили широкого распространения, так как при этом уменьшаются скорости окислительных реакций, снижается температура ванны [8].

В таком случае более приемлемым способом продувки является добавка топлива к кислороду, которая наряду с уменьшением пылевыведения дополнительно вносит некоторое количество тепла в ванну. Выполненные расчеты условий равновесия между металлом и газовой фазой, состоящей из стехиометрической смеси кислорода и метана, показывают, что газы, выходящие из реакционной зоны, содержат значительное количество CO и H₂, в присутствии которых образование оксидов железа невозможно. Поэтому очевидно, что дисперсные частицы металла в этих условиях будут в большей степени оседать в ванну и меньше выноситься отходящими газами.

Добавка топлива к кислороду уменьшает скорость обезуглероживания, что также способствует уменьшению количества пыли, образующейся при разрыве и дроблении пленок металла газовыми пузырями.

Значительное влияние на температуру реакционной зоны оказывает испарение образующихся оксидов железа и оксидов марганца. При этом расход тепла, связанный с испарением, ограничивает и тормозит значительное повышение температуры реакционной зоны, а предельные значения температуры, очевидно, определяются условиями кипения железа (2735 °C). Многочисленными экспериментальными исследованиями установлено [1, 10, 24], что при продувке расплава технически чистым кислородом температура в области зоны продувки составляет 2100 – 2700 °C, а перегрев по отношению к объему продуваемой ванны составляет 700 – 900 °C. Такой перегрев зависит от содержания

углерода в металле, скорости обезуглероживания, интенсивности продувки и поэтому изменяется по ходу конвертерной плавки.

При учете фактора испарения железа в реакционной зоне необходимо учитывать, что с повышением температуры упругость паров железа растет по экспоненциальному закону в соответствии с уравнением [1]

$$\lg P_{\text{Fe}} = \frac{18\,500}{T} + 8,025; \quad (7)$$

здесь P_{Fe} – упругость паров железа, мм рт. ст.

Выполненные по аналогии с работами [9, 19] расчеты показывают, что при таком перегреве реакционной зоны величина P_{Fe} не превышает 0,04 атм, образуется 4 – 8 г/м³ пыли; то есть испарение приводит к значительному дополнительному пылевывосу.

Одновременно можно констатировать, что этот источник пылеобразования по своему значению близок к потерям за счет динамического воздействия струи и действию разрывающихся газовых пузырей, то есть не является, как это часто полагают, доминирующим. Этим можно объяснить и тот факт, что попытки устранить дымообразование вдуванием в реакционную зону охладителей хотя и уменьшают его значительно, но кардинально проблему не решают [2, 16, 21]. Поэтому очевидно, что испарение в реакционной зоне не играет определяющей роли в процессе пылеобразования при таких вариантах продувки конвертерной ванны. В качестве подтверждения можно отметить известный факт уменьшения количества пыли в отходящих газах кислородных конвертеров на заключительном этапе продувки (в конце плавки), несмотря на то, что температура ванны в этот период значительно выше, чем в начале процесса. В то же время необходимо отметить, что испарение все же играет определенную роль в пылеобразовании, поэтому использование различных вариантов охлаждения реакционной зоны снижает дымовыделение и пылевывос при выплавке стали.

Надежным и достаточно легко реализуемым способом для снижения пылевывоса от испарения железа в реакционной зоне является добавка газообразного или жидкого топлива к кислородному потоку [1 – 3]. Такой вариант продувки одновременно уменьшает влияние и многих других негативных факторов, вызывающих образование пыли. В данном случае реализация совместно с кислородно-топливной продувкой в конвертере позволяет параллельно увеличить приход тепла в ванну.

Для оценки влияния изменения температуры (ΔT) реакционной зоны при продувке ванны высокотемпературным метанокислородным факелом использовали сопоставляемые варианты технологии продувки газокислородной смесью на примере углеродистой и легированной стали для прокатных валков 7X2CM2Ф.

В такой постановке задачи температура металла на условной границе реакционной зоны зависит от коли-

чества тепла Q , переданного металлу из зоны продувки, и размеров образующейся реакционной зоны.

Процесс отвода тепла из реакционной зоны в объем ванны можно описать уравнением Ньютона

$$Q = \alpha(T_{\text{p.з}} - T_{\text{Me}})F_{\text{p.з}}, \quad (8)$$

где α – коэффициент теплоотдачи (зависит от скорости циркуляции металла и его теплофизических свойств (вязкости, теплопроводности, удельной теплоемкости и т.д.); $T_{\text{p.з}}$ и T_{Me} – температура реакционной зоны и металла, К; $F_{\text{p.з}}$ – площадь реакционной зоны.

Для расчета температуры реакционной зоны с учетом гидродинамических и тепловых явлений у границ зоны воспользовались теорией теплового пограничного слоя (законом Фурье).

При допущении, что для обоих вариантов технологии продувки углеродистой и легированной стали коэффициенты теплоотдачи α равны, то уравнением (8) можно воспользоваться для сравнения основных тепловых процессов в реакционной зоне. Тогда удельный тепловой поток q из реакционной зоны в объем конвертерной ванны можно определить по зависимости

$$q = \frac{Q}{F_{\text{p.з}}} = \alpha \Delta T \text{ или } \Delta T = \frac{Q}{\alpha F_{\text{p.з}}}, \quad (9)$$

где $\Delta T = T_{\text{p.з}} - T_{\text{Me}}$.

Приняв $\alpha_1 = \alpha_2$, можно записать

$$\frac{\Delta T_{\text{л}}}{\Delta T_{\text{y}}} = \frac{Q_{\text{л}} F_{\text{p.з1}}}{Q_{\text{y}} F_{\text{p.з2}}}, \quad (10)$$

где $\Delta T_{\text{л}}$ и ΔT_{y} – перегрев температуры реакционной зоны над усредненной в ванне для легированной и углеродистой сталей; $Q_{\text{л}}$ и Q_{y} – тепловой эффект реакции окисления элементов ванны продуктами горения метана при продувке легированной и углеродистой стали; $F_{\text{p.з1}}$ и $F_{\text{p.з2}}$ – площадь реакционной зоны при производстве легированной (индекс 1) и углеродистой (индекс 2) стали.

В соответствии с принятым допущением $F_{\text{p.з1}} = F_{\text{p.з2}}$ выражение (10) можно упростить

$$\frac{\Delta T_{\text{л}}}{\Delta T_{\text{y}}} = \frac{Q_{\text{л}}}{Q_{\text{y}}}. \quad (11)$$

С точки зрения решения задачи уменьшения испарения металла в реакционной зоне выгодным является режим, при котором отношение $\frac{Q}{F_{\text{p.з}}}$ наименьшее.

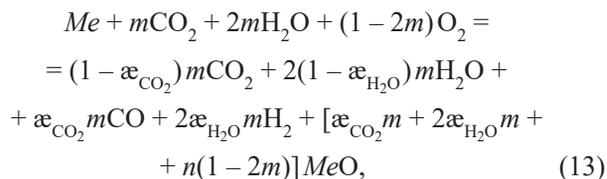
В соответствии с законом действующих масс в реакционной зоне происходит преимущественное окисление железа. Пренебрегая диссоциацией молекул на

ионы и атомы, для упрощения расчетов можно принять, что в реакционной зоне одновременно протекают:

– окисление метана кислородом



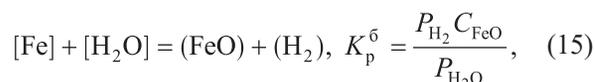
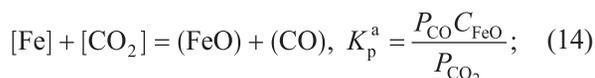
– окисление металла кислородом и продуктами горения (CO₂ и H₂O)



где m – количество молей метана CH₄, приходящихся на 1 моль O₂; α_{CO_2} и α_{H_2O} – степень химического взаимодействия CO₂ и H₂O с элементами расплава; n – множитель, уравнивающий валентности соответствующего элемента и окислителя в правой и левой частях уравнения.

Величина m связана обратной зависимостью с коэффициентом расхода кислорода Λ в потоке. Тогда при добавке топлива ($m = 0 \div 0,5$) продуктами горения являются CO₂ и H₂O и избыточный кислород. При $m > 0,5$ в продуктах горения, кроме упомянутых компонентов, присутствуют CO и H₂. При окислительной продувке рассмотрение тепловых эффектов реакций проводили только при $m = 0 \div 0,5$;

Реакции окисления железа продуктами горения и константы равновесия (K_p) этих реакций можно записать



где P – парциальное давление компонентов; C – концентрация компонентов.

Тогда завершенность протекания реакций (14) и (15) (то есть использование кислорода продуктов горения на окисление металла) будет равно $(1 - \alpha)$, соответственно, $P_{CO} = \alpha P$; $P_{CO_2} = (1 - \alpha)P$; $P_{H_2} = \alpha P$; $P_{H_2O} = (1 - \alpha)P$.

При стандартных условиях ($P = 1$ атм) и $FeO \leq 1\%$ константы равновесия рассматриваемых реакций

$$K_p^{a,b} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \text{ откуда } \alpha = \frac{K_p^{a,b}}{1 + K_p^{a,b}}, \lg K_p^{a,b} = -\frac{\Delta Z_{a,b}^0}{4,575T}$$

(где $\Delta Z_{a,b}^0$ – изменение изобарно-изотермического потенциала реакций окисления железа продуктами горения). Эта величина для реакций (14) и (15) легко определяется с помощью табличных данных [25]. В зависимости от температуры изменение степени химического взаимодействия продуктов горения с углеродистой сталью

представлено на рис. 2 (кривые 1 и 1'). В интервале температур 1800 – 2500 К средняя степень химического взаимодействия продуктов горения метана при продувке в погружном режиме составляет 60 – 75 %.

Добавка метана к кислородному дутью способна связывать в реакционной зоне большое количество кислорода, снижая в целом окислительную способность дутья. Это должно уменьшить угар металла по сравнению с продувкой чистым кислородом. Следовательно, степень разложения в ванне CO₂ и H₂O является одной из основных характеристик газо-кислородного способа продувки, определяющих окислительные и нагревательные свойства дутья.

При продувке стали для прокатных валков (содержащей более 90 % Fe, примерно 2 % Cr и 2 % Mo) реакции окисления этих элементов продуктами окисления металла и избыточным кислородом следующие:

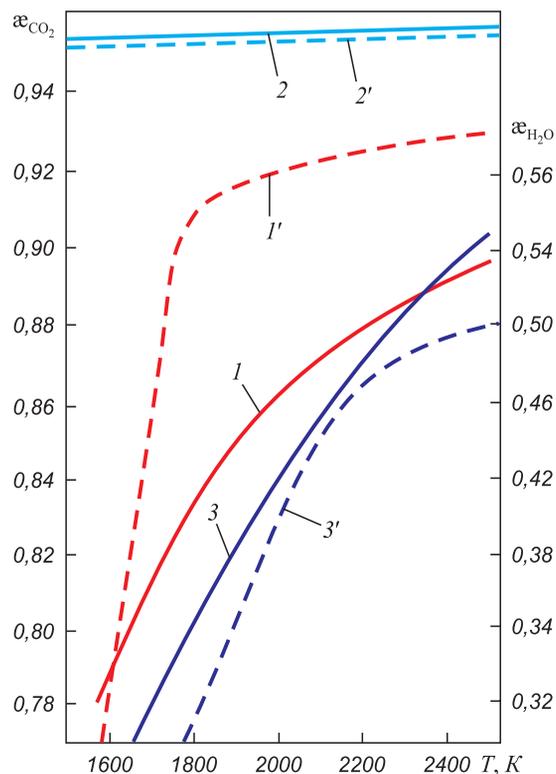
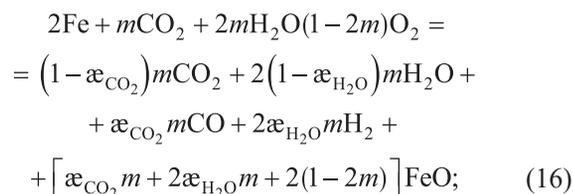


Рис. 2. Зависимость степени взаимодействия продуктов горения метана от температуры реакционной зоны при взаимодействии с элементами расплава углеродистой стали:
— CO₂; - - - H₂O; 1, 1' – Fe; 2, 2' – Cr; 3, 3' – Mo

Fig. 2. Dependence of the degree of methane combustion products interaction on temperature of the reaction zone when interacting with the carbon steel melt elements:
— CO₂; - - - H₂O; 1, 1' – Fe; 2, 2' – Cr; 3, 3' – Mo

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3}Cr + mCO_2 + 2mH_2O(1-2m)O_2 = \\ & = (1-\alpha_{CO_2})mCO_2 + 2(1-\alpha_{H_2O})mH_2O + \\ & \quad + \alpha_{CO_2}mCO + 2\alpha_{H_2O}mH_2 + \\ & + \left[\alpha_{CO_2}m + 2\alpha_{H_2O}m + \frac{2}{3}(1-2m) \right] Cr_2O_3; \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & Mo + mCO_2 + 2mH_2O(1-2m)O_2 = \\ & = (1-\alpha_{CO_2})mCO_2 + 2(1-\alpha_{H_2O})mH_2O + \\ & \quad + \alpha_{CO_2}mCO + 2\alpha_{H_2O}mH_2 + \\ & + \left[\alpha_{CO_2}m + 2\alpha_{H_2O}m + 2(1-2m) \right] MoO_2. \end{aligned} \quad (18)$$

Тепловой эффект реакций (12) и (13) составит

$$\begin{aligned} Q & = \left[\alpha_{CO_2}m + 2\alpha_{H_2O}m + n(1-2m) \right] Q_{MeO} + \\ & \quad + m(1-\alpha_{CO_2})Q_{CO_2} + \alpha_{CO_2}mQ_{CO_2} + \\ & \quad + 2(1-\alpha_{H_2O})mQ_{H_2O} - mQ_{CH_4}. \end{aligned} \quad (19)$$

В целом при определенных допущениях с учетом концентраций суммарный тепловой эффект реакции окисления легированной стали составит

$$Q_{\text{л}} = 0,9Q_{16} + 0,02Q_{17} + 0,02Q_{18} - mQ_{CH_4}, \quad (20)$$

где Q_{16}, Q_{17}, Q_{18} – тепловые эффекты реакций (16) – (18).

Расчет теплового эффекта сделан во всем диапазоне изменений α . При $T_{Me} = 1800$ К теплота образования оксидов FeO, Cr_2O_3 , CO_2 , CO, H_2O , MoO_2 и CH_4 , отнесенная к одному моллю, принята 54 700, 270 500, 94 100, 28 080, 60 110, 130 800 и 22 100 ккал/моль O_2 .

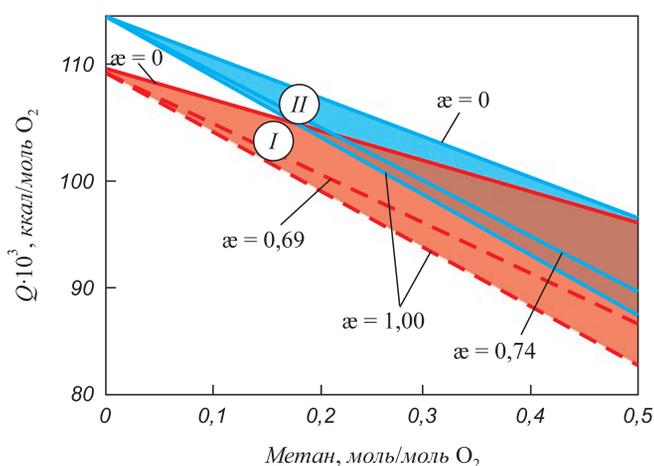


Рис. 3. Зависимость количества тепла, выделяющегося в реакционной зоне, от доли метана в кислородной струе при продувке углеродистой (зона I) и легированной (зона II) сталей при различных значениях α

Fig. 3. Dependence of the amount of heat released in the reaction zone on proportion of methane in the oxygen jet during carbon (I) and alloyed (II) steels blasting at different values of α

Результаты расчетов по уравнениям (19) и (20) представлены на рис. 3. По мере увеличения степени разбавления кислорода природным газом и, соответственно, увеличения степени разложения продуктов горения количество тепла, передаваемого от зоны продувки в объем металла, уменьшается в обоих случаях, причем при продувке легированной стали процесс идет более интенсивно. Это свидетельствует о том, что реакции образования оксидов хрома, молибдена и других элементов более эндотермичны, чем окисление железа до FeO. Кроме того, при продувке углеродистой стали при 1800 К среднее значение степени разложения продуктов горения $\alpha_{\text{ср}}$ составляет 0,69 (рис. 3), в то время как для легированной стали прежде всего из-за наличия хрома оно смещается ближе к единице ($\alpha_{\text{ср}} = 0,74$), что, в свою очередь, также способствует уменьшению количества тепла, выделяющегося в реакционной зоне. Изменение тепловых эффектов реакций окисления элементов ванны при $\alpha_{\text{ср}}$ также показано на рис. 3.

Чтобы по уравнению (11) оценить, как влияет добавка природного газа на величину $\Delta T_{\text{л}}$, необходимо знать значения Q_y и ΔT_y , для определения которых можно использовать данные работы [25] (рис. 4, кривая 1).

Если конкретные значения $\Delta T_y, Q_y, Q_{\text{л}}$ (рис. 3, 4) подставить в уравнение (11), то можно вычислить значение $\Delta T_{\text{л}}$. Принимая температуру ванны 1800 К и суммируя с ней $\Delta T_{\text{л}}$, можно определить теоретическую температуру в реакционной зоне и влияние на нее добавки метана при продувке легированной стали погружным газокислородным факелом (рис. 4, кривая 2). По мере увеличения доли метана температура в реакционной зоне снижается, и, соответственно, уменьшается испарение железа в ней. Как установлено, оптимальные условия продувки легированной стали газокислородным факелом достигаются при коэффициенте расхода кислорода $\Lambda = 1,8 \div 2,0$ ($m \leq 0,278$). В этом случае температура в реакционной зоне (по сравнению с продувкой чистым кислородом)

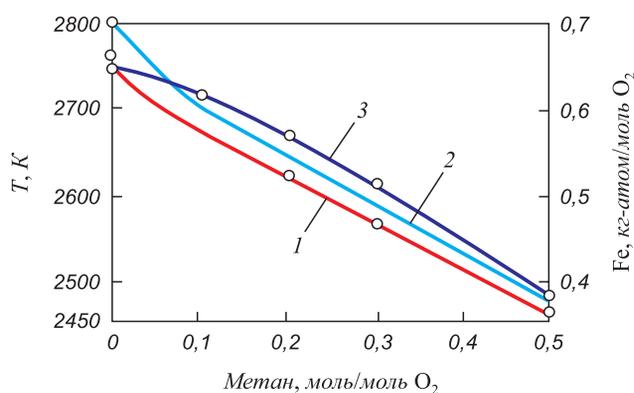
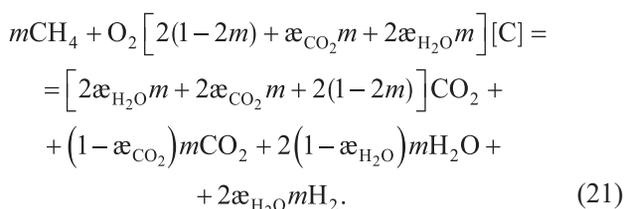


Рис. 4. Влияние добавки метана к кислородному потоку на температуру в реакционной зоне углеродистой стали (1), легированной стали (2) и на испарение железа (3)

Fig. 4. Influence of methane introduction to the oxygen flow on temperature in reaction zone of carbon steel (1), alloyed steel (2) and on iron evaporation (3)

снижается на 200 – 210 °С, что также уменьшает испарение железа в 1,3 раза (рис. 4, кривая 3).

Уменьшение количества тепла, поступающего в объем ванны из реакционной зоны, при увеличении доли разбавления кислорода природным газом не обязательно приводит к снижению скорости нагрева ванны в целом. Объясняется это тем, что взаимодействие металла с продуктами полного горения газа (CO₂ и H₂O) приводит к выделению в ванне дополнительного тепла, величину которого можно оценить с помощью теплового эффекта реакции окисления углерода продуктами горения и избыточным кислородом:



Тепловой эффект реакции (21), рассчитанный на основании закона Гесса при допущениях, что $\alpha_{\text{CO}_2} = \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha$, а температура конечных продуктов реакции равна температуре ванны ($T_{\text{Me}} = 1800 \text{ K}$), составит

$$Q_{\Sigma} = 56\,160 + 84\,070m - 92\,070\alpha m. \quad (22)$$

Тогда количество тепла, усвоенного ванной, определяется как разность между суммарным теплом Q_{Σ} и теплом, теряемым с отходящими из агрегата газами

$$Q_{\text{усв}} = Q_{\Sigma} - Q_{\text{отх}},$$

где $Q_{\text{отх}} = V_{\text{отх}} C_{\text{r}} T_{\text{Me}}$; $C_{\text{r}} = C_{\Sigma} = \sum c_j n_j$ – удельная теплоемкость конвертерного газа, представляющего собой смесь нескольких газов; c_j – удельная теплоемкость каждого газа в смеси, вычисленная при температуре $T_{\text{отх},\text{r}}$; n – число компонентов газа в смеси.

При определении количества тепла $Q_{\text{отх}}$, теряемого с отходящими газами, объем отходящих газов $V_{\text{отх}}$ рассчитывается, а их теплоемкость C_{r} может быть принята в соответствии с данными работы [25]. Как видно (рис. 5), количество тепла, усвоенного ванной от реакции окисления углерода Q_y , при малых значениях степени разложения продуктов горения ($\alpha_{\text{ср}}$ менее 0,6) возрастает по мере увеличения доли природного газа в кислородном потоке, что подтверждают и другие экспериментальные данные [26]. Значению $\alpha > 0,7$ соответствует меньшая величина Q_y , а при $\alpha = 1,0$ и $m > 0,45$ ванна даже охлаждается, так как при полной диссоциации продуктов горения реакция окисления углерода будет идти с эндотермическим эффектом. В целом, в соответствии с выражением (21) окислительная способность газокислородного дутья может быть описана выражением

$$[2(1 - 2m) + \alpha\text{CO}_2m + 2\alpha\text{H}_2\text{O}m][C \ %].$$

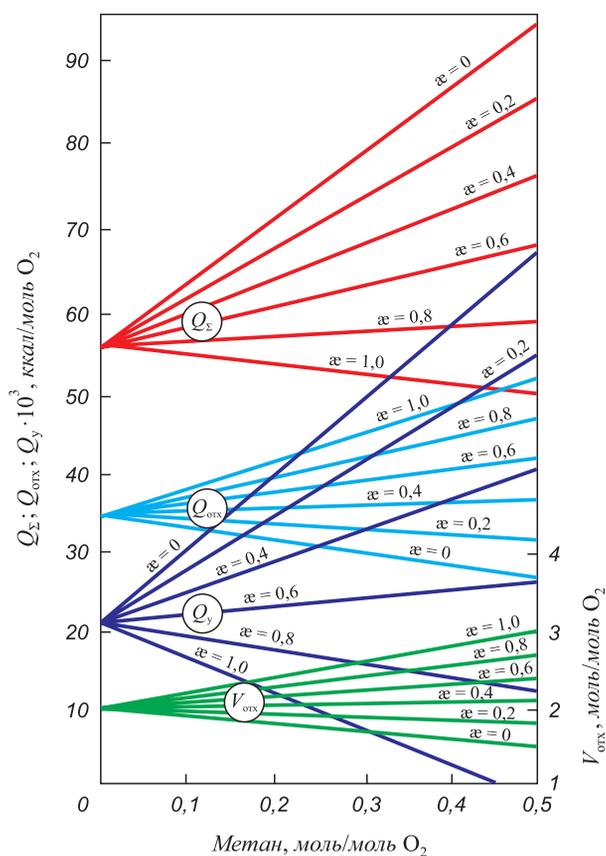


Рис. 5. Изменение суммарного Q_{Σ} , теряемого $Q_{\text{отх}}$ с отходящими газами и усвоенного Q_y количества тепла и объема отходящих газов $V_{\text{отх}}$ в зависимости от добавки метана к кислороду при продувке

Fig. 5. Change in total Q_{Σ} , lost $Q_{\text{отх}}$ with exhaust gases, the amount Q_y of heat consumed and the volume of exhaust gases $V_{\text{отх}}$, depending on methane introduction to oxygen during blasting

Окислительную способность такого факела можно изменять в самом широком диапазоне, при этом решать различные технологические задачи процесса.

Выводы

Добавка топлива в кислородные струи и реализация газо-кислородной продувки является эффективным способом уменьшения пылеобразования в конвертерной плавке. Такое техническое решение позволяет снижать температуру реакционной зоны и, соответственно, уменьшает количество выделяемого дыма, изменяет характер окисления распыленных капель металла, способствует коагуляции частиц и возвращению их в ванну. Одновременно улучшается тепловой баланс процесса. В то же время добавка топлива к дутью в целом не позволяет снизить пылевыведение до таких пределов, чтобы можно было отказаться от использования эффективных систем газоочистки. Для уменьшения капитальных и эксплуатационных затрат системы газоочистки необходимо снижать содержание пыли в отходящих газах, применяя различные технологические способы уменьшения пылеобразования в процессе продувки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Баптизманский В.И., Меджибожский М.Я., Охотский В.Б. Конвертерные процессы производства стали. Киев-Донецк: Вища школа, 1984. 343 с.
2. Технология производства стали в современных конвертерных цехах / С.В. Колпаков, Р.В. Старов, В.В. Смоктий и др. М.: Машиностроение, 1991. 464 с.
3. Баптизманский М.И., Бойченко Б.М., Черевко В.П. Тепловая работа кислородных конвертеров. М.: Metallurgy, 1988. 174 с.
4. Li M., Li L., Zhang B., Li Q., Wu W., Zou Z. Numerical analysis of the particle-induced effect on gas flow in a supersonic powder-laden oxygen jet // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2020. Vol. 51. No. 4. P. 1718–1730. <http://doi.org/10.1007/s11663-020-01855-3>
5. Ashrit S., Sarkar S., Chatti R.V., Sarkar C., Sarkar S. Nonmetallic LD slag fines – opportunities by invoking chemistry // *Ironmaking and Steelmaking*. 2020. Vol. 47. No. 8. P. 903–907. <http://doi.org/10.1080/03019233.2019.164167>
6. Wang B., Shen S., Ruan Y., Cheng S., Peng W., Zhang J. Simulation of gas-liquid two-phase flow in metallurgical process // *Acta Metallurgica Sinica*. 2020. Vol. 56. No. 4. P. 619–632. <http://doi.org/10.11900/0412.1961.2019.00385>
7. Yao L., Zhu R., Tang Y., Wei G., Dong K. Effect of furnace gas composition on characteristics of supersonic oxygen jets in the converter steelmaking process // *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 15. Article 3353. <http://doi.org/10.3390/ma13153353>
8. Sharma S.K., Hlinka J.W., Kern D.W. The bath circulation, jet penetration and high-temperature reaction zone in BOF steelmaking // *Steelmaking Proceedings*. 1977. Vol. 60. P. 181–197.
9. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Metallurgy, 1969. 467 с.
10. Охотский В.Б. Физико-химическая механика сталеплавильных процессов. М.: Metallurgy, 1993. 151 с.
11. Федорченко И.М., Андриевский С.А. Основы порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 420 с.
12. Barella S., Mapelli C., Mombelli D., Gruttadauria A., Laghi E., Ancona V., Valentino G. Model for the final decarburisation of the steel bath through a self-bubbling effect // *Ironmaking and Steelmaking*. 2019. Vol. 46. No. 8. P. 721–724. <http://doi.org/10.1080/03019233.2017.1405179>
13. Jacobs H. Q-BOP process – after eleven years // *Metals*. 1973. Vol. 25. No. 3. P. 33–41.
14. Li W., Zhu R., Feng C., Wei G., Han B. Influence of carrier gas of converter oxygen lance on smooth distribution of O₂-CO₂-CaO mixed jet // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2020. Vol. 73. No. 12. P. 3027–3035. <http://doi.org/10.1007/s12666-020-02105-5>
15. Osani H., Ohmiya S. Total hot metals pretreatment and BOF operation practice for high purity steelmaking. In: *1 EOS Congress*. Düsseldorf, 1993. P. 41–46.
16. Jamamoto Z. Production and technology of iron and steel in Japan during 1993 // *ISIJ International*. 1994. Vol. 34. No. 4. P. 229–312. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.299>
17. Somways N.L. Development in the North-American iron and steel industry // *Iron and Steel Engineering*. 1994. Vol. 71. No. 2. P. 1–20.
18. Филиппов С.И., Кольцов А.Т. Распределение парциального давления кислорода вдоль многофазного дутьевого потока кислородного конвертера // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1979. № 9. С. 33–36.
19. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев-Донецк: Вища школа, 1979. 277 с.
20. Протопопов Е.В., Соломон Г.М., Веревкин Г.И. Состояние шлакометаллической эмульсии и изменения физико-химических характеристик по ходу плавки в кислородном конвертере // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1995. № 8. С. 25–27.
1. Baptizmanskii V.I., Medzhibozhskii M.Ya., Okhotskii V.B. *Converter Steelmaking Processes*. Kiev-Donetsk: Vishcha shkola, 1984, 343 p. (In Russ.).
2. Kolpakov S.V., Starov R.V., Smoktii V.V. etc. *Steelmaking Technology in Modern Converter Plants*. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 464 p. (In Russ.).
3. Baptizmanskii M.I., Boichenko B.M., Cherevko V.P. *Thermal Operation of Oxygen Converters*. Moscow: Metallurgiya, 1988, 174 p. (In Russ.).
4. Li M., Li L., Zhang B., Li Q., Wu W., Zou Z. Numerical analysis of the particle-induced effect on gas flow in a supersonic powder-laden oxygen jet. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2020, vol. 51, no. 4, pp. 1718–1730. <http://doi.org/10.1007/s11663-020-01855-3>
5. Ashrit S., Sarkar S., Chatti R.V., Sarkar C., Sarkar S. Nonmetallic LD slag fines – opportunities by invoking chemistry. *Ironmaking and Steelmaking*. 2020, vol. 47, no. 8, pp. 903–907. <http://doi.org/10.1080/03019233.2019.164167>
6. Wang B., Shen S., Ruan Y., Cheng S., Peng W., Zhang J. Simulation of gas-liquid two-phase flow in metallurgical process. *Acta Metallurgica Sinica*. 2020, vol. 56, no. 4, pp. 619–632. <http://doi.org/10.11900/0412.1961.2019.00385>
7. Yao L., Zhu R., Tang Y., Wei G., Dong K. Effect of furnace gas composition on characteristics of supersonic oxygen jets in the converter steelmaking process. *Materials*. 2020, vol. 13, no. 15, article 3353. <http://doi.org/10.3390/ma13153353>
8. Sharma S.K., Hlinka J.W., Kern D.W. The bath circulation, jet penetration and high-temperature reaction zone in BOF steelmaking. *Steelmaking Proceedings*. 1977, vol. 60, pp. 181–197.
9. Yavoiskii V.I. *Theory of Steelmaking Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 467 p. (In Russ.).
10. Okhotskii V.B. *Physicochemical Mechanics of Steelmaking Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1993, 151 p. (In Russ.).
11. Fedorchenko I.M., Andrievskii S.A. *Fundamentals of Powder Metallurgy*. Kiev: Izd-vo AN USSR, 1963, 420 p. (In Russ.).
12. Barella S., Mapelli C., Mombelli D., Gruttadauria A., Laghi E., Ancona V., Valentino G. Model for the final decarburisation of the steel bath through a self-bubbling effect. *Ironmaking and Steelmaking*. 2019, vol. 46, no. 8, pp. 721–724. <http://doi.org/10.1080/03019233.2017.1405179>
13. Jacobs H. Q-BOP process – after eleven years. *Metals*. 1973, vol. 25, no. 3, pp. 33–41.
14. Li W., Zhu R., Feng C., Wei G., Han B. Influence of Carrier Gas of Converter Oxygen Lance on Smooth Distribution of O₂-CO₂-CaO Mixed Jet. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2020, vol. 73, no. 12, pp. 3027–3035. <http://doi.org/10.1007/s12666-020-02105-5>
15. Osani H., Ohmiya S. Total hot metals pretreatment and BOF operation practice for high purity steelmaking. In: *1 EOS Congress*. Düsseldorf, 1993, pp. 41–46.
16. Jamamoto Z. Production and technology of iron and steel in Japan during 1993. *ISIJ International*. 1994, vol. 34, no. 4, pp. 299–312. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.299>
17. Somways N.L. Development in the North-American iron and steel industry. *Iron and Steel Engineering*. 1994, vol. 71, no. 2, pp. 1–20.
18. Filippov S.I., Kol'tsov A.T. Oxygen partial pressure distribution along a multiphase blast stream of oxygen converter. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1979, no. 9, pp. 33–36. (In Russ.).
19. Medzhibozhskii M.Ya. *Fundamentals of Thermodynamics and Kinetics of Steelmaking Processes*. Kiev-Donetsk: Vishcha shkola, 1979, 277 p. (In Russ.).
20. Protopopov E.V., Solomon G.M., Verevkin G.I. State of slag-metal emulsion and changes in physicochemical properties during melting in an oxygen converter. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1995, no. 8, pp. 25–27. (In Russ.).

21. Goodman N. Slag splashing of BOF converters // *Iron and Steel Inst.* 1996. No. XXX. P. 24–33.
22. Diepmann D., Gharib M. The role of streamwise vorticity in the hear-field entrainment of round jets // *Journal of Fluid Mechanics.* 1992. Vol. 245. P. 643–668.
23. Протопопов Е.В., Айзатулов Р.С., Чернятевич А.Г. Технологические аспекты комбинированной подачи нейтрального газа в конвертерную ванну. В кн.: Тр. IV Международного конгресса сталеплавателей. М.: Черметинформация, 1997. С. 104–107.
24. Протопопов Е.В., Чернятевич А.Г., Юдин С.В. Исследование химических и температурных градиентов в конвертерной ванне с использованием высокотемпературного моделирования // *Известия вузов. Черная металлургия.* 1997. № 10. С. 20–24.
25. Лушка А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций. М.: Машиностроение, 1981. 240 с.
26. Продукты сгорания природного газа при высоких температурах / И.Н. Карп, Б.С. Сорока, Л.Н. Дашевский, Д. Семернина. Киев: Техника, 1967. 381 с.
21. Goodman N. Slag splashing of BOF converters. *Iron and Steel Inst.* 1996, no. XXX, pp. 24–33.
22. Diepmann D., Gharib M. The role of streamwise vorticity in the hear-field entrainment of round jets. *Journal of Fluid Mechanics.* 1992, vol. 245, pp. 643–668.
23. Protopopov E.V., Aizatulov R.S., Chernyatevich A.G. Technological aspects of combined supply of inert gas to converter bath. In: *Papers of the IV International Congress of Steelmakers.* Moscow: Chermetinformatsiya, 1997, pp. 104–107. (In Russ.).
24. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Yudin S.V. Investigation of chemical and temperature gradients in a converter bath using high-temperature modeling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 1997, no. 10, pp. 20–24. (In Russ.).
25. Lushka A.I. *Fundamentals of Chemical Thermodynamics and Kinetics of Chemical Reactions.* Moscow: Mashinostroenie, 1981, 240 p. (In Russ.).
26. Karp I.N., Soroka B.S., Dashevskii L.N., Semernina D. *Products of Natural Gas Combustion at High Temperatures.* Kiev: Tekhnika, 1967, 381 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Виталий Владимирович Солоненко, соискатель кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

Евгений Валентинович Протопопов, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-7554-2168

E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Михаил Викторович Темлянец, д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0001-7985-5666

E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Николай Филиппович Якушевич, д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Сергей Олегович Сафонов, ассистент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: sergey.safonov.1950@mail.ru

Vitalii V. Solonenko, Candidate for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

Evgenii V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-7554-2168

E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Mikhail V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Thermal Power and Ecology", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0001-7985-5666

E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Nikolai F. Yakushevich, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering", Siberian State Industrial University

E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Sergei O. Safonov, Assistant of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

E-mail: sergey.safonov.1950@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020

После доработки 22.12.2020

Принята к публикации 26.12.2020

Received 26.11.2020

Revised 22.12.2020

Accepted 26.12.2020



УДК 621.891

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-122-128



О РАЗРУШЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОЛЬФРАМА И СТАЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ С ТОКОСЪЕМОМ ПО МОЛИБДЕНУ

М. И. Алеутдинова, В. В. Фадин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/4)

Аннотация. Рассмотрена возможность улучшения характеристик сухого скользящего электроконтакта с плотностью тока более 100 А/см² путем применения молибденового контртела. Показано, что вольфрам или металлические материалы, содержащие подшипниковую сталь (1,5 % Cr), при скольжении по молибдену со скоростью 5 м/с под воздействием электрического тока формировали контакт с низкой электропроводностью и высокой интенсивностью изнашивания. Это наблюдение служило основой настоящей работы. Применяя оптическую и электронную микроскопию поверхностей скольжения, было установлено, что сильная адгезия в интерфейсе была главной причиной быстрого разрушения поверхностных слоев и высокой интенсивности изнашивания. Было принято во внимание известное утверждение о том, что адгезия обусловлена низким содержанием оксидов между поверхностями контакта. Визуальное изучение поверхности скольжения молибдена позволило установить образование тонкого слоя переноса и отсутствие следов образования оксидов. То же самое наблюдалось на поверхности скольжения вольфрама. Это явление обусловлено высокой температурой образования оксидов вольфрама и молибдена. На поверхности скольжения материалов, содержащих сталь, наблюдался слой оксидов железа. Кроме того, были обнаружены следы тонкого трибослоя. Увеличение концентрации стали в первичной структуре композитов приводило к некоторому увеличению количества оксидов железа на поверхности скольжения, но не приводило к существенному увеличению электропроводности и износостойкости контакта. Неудовлетворительные характеристики контакта позволили сделать вывод о невозможности значительного улучшения параметров скольжения с токосъемом по молибдену и нецелесообразности его применения в качестве контртела для этих условий.

Ключевые слова: электропроводность скользящего контакта, интенсивность изнашивания, вязкое пластическое течение слоя переноса, адгезия, оксиды

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0006.

Для цитирования: Алеутдинова М.И., Фадин В.В. О разрушении поверхностных слоев вольфрама и сталь-содержащих материалов при скольжении с токосъемом по молибдену // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 122–128. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-122-128>

DETERIORATION OF SURFACE LAYERS OF TUNGSTEN AND STEEL-CONTAINING MATERIALS IN CURRENT COLLECTION SLIDING AGAINST MOLYBDENUM

M. I. Aleutdinova, V. V. Fadin

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS (2/4 Akademicheskii ave., Tomsk 634021, Russian Federation)

Abstract. The possibility of improving the characteristics of a dry sliding electrical contact with a current density higher than 100 A/cm² by using a molybdenum counterbody is considered. It is shown that tungsten or metallic materials containing bearing steel (1.5 % Cr) in sliding against molybdenum at a speed of 5 m/s under electric current, forms a contact with low electrical conductivity and high wear intensity. This observation served as the basis of this work. Using optical and electron microscopy of sliding surfaces it was found that strong adhesion in the interface was the main reason for rapid surface layers deterioration and high wear intensity. A well-known statement was taken into account that adhesion is due to the low oxide content between the contact surfaces. Visual study of molybdenum sliding surface made it possible to establish formation of a thin transfer layer and absence of traces of oxide formation. The same was observed on sliding surface of tungsten that was caused by high temperature of tungsten and molybdenum oxides formation. A layer of iron oxides was observed on sliding surface of steel containing materials. In addition, traces of a thin tribolayer were found out. An increase in concentration of steel in the primary structure led to a slight increase in iron oxides on the sliding surface, but did not lead to a significant increase in electrical conductivity and wear resistance of the contact. Unsatisfactory characteristics of the contact allowed us to conclude that it is impossible to significantly improve sliding parameters with current collection against molybdenum and inappropriateness of its use as a counterbody for these conditions.

Keywords: sliding electrical contact, electrical conductivity of sliding contact, wear intensity, viscous plastic flow of transfer layer, adhesion, oxides

Funding. The work was performed within the framework of the state task of the IFPM SB RAS, subject number FWRW-2021-0006.

For citation: Aleutdinova M.I., Fadin V.V. Deterioration of surface layers of tungsten and steel-containing materials in current collection sliding against molybdenum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 122–128. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-122-128>

ВВЕДЕНИЕ

Поиск материалов, способных обеспечить высокую электропроводность контакта и низкую интенсивность изнашивания при скольжении под воздействием электрического тока, является приоритетной задачей при разработке скользящих электроконтактов. Для этого необходимо знать закономерности или основные особенности триботехнического поведения материалов в этих условиях. Известно [1, 2], что высокая электропроводность контакта должна проявиться при применении материалов с низким удельным электросопротивлением в соответствии с формулой Р. Хольма $r = \frac{0,25(\rho_1 - \rho_2)}{an}$ (где r – электросопротивление стягивания (сопротивление контакта); ρ_1 и ρ_2 – удельные электросопротивления контактирующих материалов; a и n – средний радиус пятен контакта и их количество). Можно ожидать, что контакты материалов с низким удельным электросопротивлением (вольфрам, молибден, медь и т.п.) будут обладать высокой электропроводностью. Электропроводность контакта может быть увеличена также путем повышения контактного давления, применения консистентной [1, 3] или газовой [4] смазки и другими способами. Однако применение смазки может быть неэффективным, например, в разреженной или бескислородной атмосфере, при пониженных или повышенных температурах, при ограничениях в конструкции узла трения и т. п. Поэтому возможность увеличения электропроводности скользящего контакта с токосъемом целесообразно изучать, в первую очередь, при скольжении без смазки.

Обычно промышленные сухие скользящие электроконтактные материалы работают в паре с медным контртелом при контактной плотности тока менее 60 А/см² и формируют контакт с удельной электропроводностью не выше 75 См/см² [1]. Представляет интерес провести скольжение с высокой плотностью тока (более 100 А/см²). Это требует увеличения электропроводности контакта и соответствующей прочности поверхностных слоев материалов. Но поверхность скольжения медного контртела быстро разрушается в сухом контакте со многими металлами [5, 6]. Поэтому сухое скольжение с высокой плотностью тока следует проводить в контакте с более прочными контртелами, например, со сталью или с тугоплавкими металлами. Следует отметить, что сухое скольжение металлических материалов по стали при высокой плотности тока позволяет достигать электропроводности контакта 300 См/см² (интенсивность изнашивания $I_h < 30$ мкм/км) при скорости скольжения 5 м/с [7]. Композит с бронзовыми или медными волокнами во фторопластовой обойме образует контакт

с электропроводностью выше 1000 См/см² (интенсивность изнашивания $I_h \ll 1$ мкм/км) при скольжении по меди со скоростями 2,5 – 7,5 м/с (в среде влажного углекислого газа СО₂) [4]. Эти сведения могут служить ориентирами для сравнения с данными, полученными при экспериментах с другими контртелами. Применение молибдена в качестве контртела для скольжения с токосъемом не изучено и представляет интерес получить более полные представления по этому вопросу. Ранее было показано [8], что на поверхности скольжения молибдена может образоваться слой переноса, позволяющий достигнуть удельной электропроводности контакта около 100 См/см². Покрываются из молибдена на разных металлах также применяются как контртела в условиях сухого скольжения без тока [9, 10]. Можно предположить, что молибден может служить контртелом в сухом скользящем токосъеме с высокой плотностью тока. Но целесообразность его применения можно установить только экспериментально.

Обычно поверхностные слои насыщены деформационными дефектами, что вызывает уменьшение электропроводности контакта. Толщина оксидных пленок также влияет на электропроводность контакта. Эти факторы не могут быть удовлетворительно учтены в формуле Хольма. Это является дополнительным указанием на то, что пути к повышению электропроводности скользящего контакта могут быть найдены только экспериментально. Начальные сведения о возможности достижения удовлетворительной электропроводности контакта при скольжении по молибдену следует получить с применением модельных материалов, имеющих разные первичные структуры, например, порошковые композиты и компактные металлы.

Целью настоящей работы является изучение характера контактного взаимодействия металлических материалов при сухом скольжении по молибдену под воздействием электрического тока.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Контртело было получено путем вакуумной электронно-лучевой наплавки порошкового молибдена марки ПМЧ (> 99 % Мо) на стальной диск. Вольфрам марки ВА (> 99 % W), литая подшипниковая сталь ШХ15 (1,5 % Cr) и композиты, содержащие медь и переработанную подшипниковую сталь ШХ15, служили в качестве токосъемных материалов. Переработка стали была произведена из шлифовальных отходов производства подшипников путем выдержки шлама при температуре T выше 700 °С в среде диссоциированного аммиака и размола спеченной массы в порошок. Со-

Основные характеристики электроконтактов модельных металлических материалов при их сухом скольжении по молибдену

Main characteristics of electrical contacts of the model metal materials in their dry sliding against molybdenum

Параметр контакта	Состав контакта							
	Cu – 20 % ШХ15		Cu – 50 % ШХ15	Cu – 80 % ШХ15		Сталь ШХ15		W
$j, \text{A}/\text{cm}^2$	150	270	100	120	200	0	150	<170
$r_s^{-1}, \text{Cm}/\text{cm}^2$	38	54	25	29	50	–	26	13 – 21
$I_h, \text{мкм}/\text{км}$	83	289	67	211	642	33	578	40 – 80
НВ, ГПа	0,88		0,96	1,06		62 HRC		>3
$\rho, \text{мкОм}\cdot\text{м}$	0,07		0,16	0,38		0,39		0,05

ставы композитов представлены в таблице. Композиты были получены спеканием в вакууме при температуре 1100 °С в течение 2 ч.

Металлографическое изучение образцов проведено на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 1С (ОМ) и на лазерном микроскопе «Olympus». Рентгеновский фазовый анализ поверхностных слоев выполнен на дифрактометре ДРОН-3. Изношенные поверхности скольжения изучены с помощью микроскопа «Olympus» и сканирующего растрового электронного микроскопа РЭМ-200 (СЭМ). Твердость НВ определена на твердомере Бринелля. Удельное электросопротивление ρ получено методом амперметра-вольтметра.

Триботехническое нагружение материалов проведено без смазки под воздействием переменного тока (50 Гц), при давлении $p = 0,13$ МПа, скорости скольжения $v = 5$ м/с на машине трения СМТ-1 по схеме вал – колодка (точнее «pin-on-ring»), как представлено в работе [8]. Линейная интенсивность изнашивания определена как $I_h = h/L$ (где h – изменение высоты образца на дистанции скольжения L). Контактная плотность тока определена как $j = i/A_a$ (где i – ток, протекающий через номинальную площадь контакта A_a). Удельная поверхностная электропроводность измерена как $r_s^{-1} = j/U$ (где U – контактное падение напряжения).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная поверхностная электропроводность контактов r_s^{-1} всех материалов имеет низкие значения (см. таблицу) и не зависит явно от первичной структуры материалов, от твердости НВ или от удельного электросопротивления ρ . Это обусловлено низкими максимально достижимыми плотностями тока и соответствующими высокими падениями напряжения в контакте. Следует отметить, что наблюдали резкие и частые изменения тока и контактного падения напряжения. Это указывает на сильное адгезионное взаимодействие поверхностей скольжения. Видно также, что интенсивность изнашивания I_h любого материала имеет высокие значения.

Пластическая деформация поверхностей скольжения наблюдается в контакте W – Мо (рис. 1, а, б). Это приводит к возникновению слоя переноса (рис. 1, в), который играет роль «третьего тела». Несмотря на его присутствие на обеих контактных поверхностях, пластичность этого слоя низкая, что вызывает его быстрое усталостное разрушение. Видно (рис. 1, а, б), что слои переноса имеют слабые следы плавления и визуально не имеют принципиальных отличий друг от друга. Не исключено, что высокий износ вольфрама обеспечивает образование слоя переноса на его основе. Резко

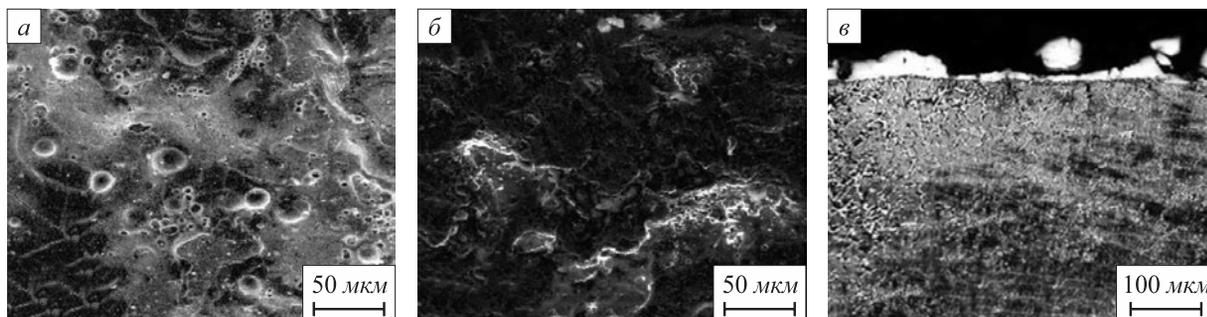


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности скольжения молибдена после контакта с вольфрамом (а), поверхность скольжения вольфрама после контакта с молибденом (б), оптическое изображение поперечного сечения слоя переноса на поверхности скольжения молибдена (в)

Fig. 1. SEM images of molybdenum sliding surface after contact with tungsten (а), tungsten sliding surface after contact with molybdenum (б), OM image of the cross-section of transfer layer on molybdenum sliding surface (в)

неравномерная толщина слоя переноса (рис. 1, *в*) указывает на его разрушение большими микрообъемами вследствие сильной адгезии в интерфейсе. Некоторые признаки адгезионных удалений микрообъемов наблюдаются также на поверхности скольжения вольфрама (рис. 1, *б*).

Закаленная подшипниковая сталь ШХ15 и композиты на основе переработанной подшипниковой стали ШХ15 образуют слой переноса (рис. 2, *а, в, д*). Поверхности скольжения этих материалов содержат оксиды (сектора черного цвета). Обычно в скользящем электроконтакте железосодержащих материалов образуется преимущественно оксид FeO [7, 11]. В то же время наблюдаются признаки сильного адгезионного взаимодействия с поверхностью скольжения молибденового контртела (рис. 2, *б, з, е*). Это значит, что релаксация напряжений в поверхностных слоях происходит за счет сильной пластической деформации и материал разрушается вследствие малоциклового усталости с низким количеством циклов. Поэтому проявляется высокая интенсивность изнашивания (см. таблицу). Значительная пластическая деформация поверхностного слоя молибдена не происходит во время скольжения любого из образцов.

Приведенные данные позволяют видеть, что заметное различие первичных структур оказывает слабое влияние на характер контактного взаимодействия, так как адгезия задает и особенности триботехнического поведения, и определяющий механизм разрушения поверхностных слоев, и характер изнашивания. Сильная адгезия, будучи основным фактором в зоне сухого контакта, возникает вследствие низкого количества оксидов или твердых смазок в интерфейсе. Оксиды разделяют

пятна контакта, то есть играют роль смазки и одновременно упрочняют поверхностные слои [7, 12 – 14].

Молибден и вольфрам имеют высокую коррозионную стойкость. Их оксиды образуются при температуре около 500 °С. Но температура в зоне контакта не достигает таких значений, так как адгезия в интерфейсе вызывает скачкообразное движение образца по контртелу и частое прерывание контакта. В общем случае сильная адгезия всегда приводит к прерывистому скользящему контакту под током или без тока. Прерывистый характер скольжения под внешним электрическим напряжением приводит к тому, что во время пролета образца между двумя физическими контактами с контртелом ток существует только в виде электрических разрядов, то есть сила тока устремляется к нулю. Это является основной причиной отсутствия возможности прохождения сильного тока через скользящий контакт. Низкая плотность тока j и соответствующее высокое (4 – 8 В) падение напряжения в контакте обуславливают низкую электропроводность контакта. Соответственно, температура контакта не способна достигать высоких значений, достаточных для образования оксидов. Кроме того, низкая максимально достижимая плотность тока и высокая теплопроводность молибдена в сочетании с удовлетворительным теплоотводом не способствуют увеличению температуры контакта. Следует отметить, что высокая температура в скользящем контакте является показателем высоких энергетических затрат. Это следует считать дефектом контакта. Поэтому контртело должно быть теплопроводным и способным к образованию оксидов и их удовлетворительной фиксации на поверхности скольжения при относительно низкой температуре контакта и при отсутствии смазки. Видно,

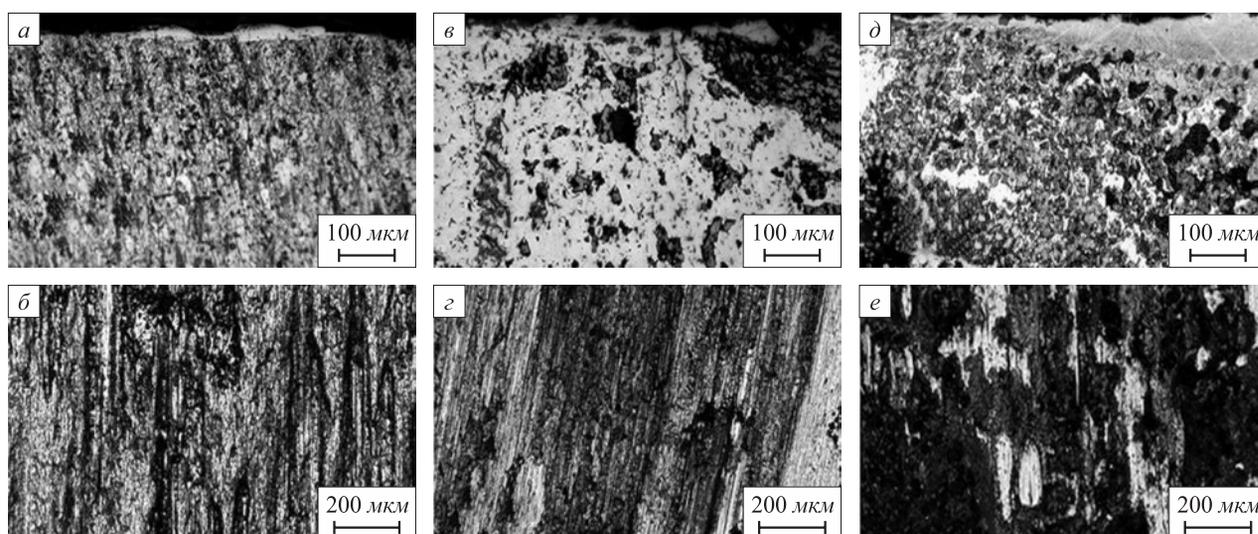


Рис. 2. ОМ-изображение поперечного сечения поверхностных слоев (*а, в, д*) и вид на изношенные поверхности (микроскоп «Olympus») (*б, з, е*):

а, б – литой подшипниковой стали ШХ15; *в, з* – композита состава Cu – 20 % ШХ15; *д, е* – композита состава Cu – 80 % ШХ15

Fig. 2. OM-image of the cross-section of surface layers (*a, в, д*) and a view of worn surfaces (Olympus microscope) (*б, з, е*):
а, б – ShKh15 cast bearing steel; *в, з* – composite of Cu – 20 % ShKh15 composition; *д, е* – composite of Cu – 80 % ShKh15 composition

что молибден и вольфрам не соответствуют этому требованию, так как в скользящем контакте W – Mo оксиды отсутствуют, что приводит к адгезии и к высокому значению I_h (см. таблицу).

Железо и многие стали окисляются вполне легко. Поэтому оксиды железа всегда образуются на поверхностях скольжения материалов, содержащих железо [15 – 18]. Часто наблюдаются пики Fe_3O_4 и Fe_2O_3 в большом количестве на рентгенограммах поверхностей скольжения без тока и при относительно высоких давлениях. Предполагается, что образование этих оксидов указывает на температуру контакта до 600 – 700 °C [19]. Утверждается, что эти оксиды являются продуктами разложения оксида FeO [15]. Можно допустить, что оксиды Fe_3O_4 и Fe_2O_3 способствуют снижению износа, но их присутствие на поверхности скольжения всегда соответствует следам сильной адгезии и пластического оттеснения материала. Это указывает на невозможность надежно защитить эти оксидами поверхности скольжения от адгезионного разрушения во многих условиях трения. Не исключено, что образование оксида FeO и его фиксация в зоне контакта является более эффективным фактором для снижения адгезии. Но устойчивое присутствие оксида FeO на поверхности трения наблюдается, как правило, при скольжении с током или при скольжении без тока под низкими давлениями по стальному контртелу [20]. В настоящей работе некоторое количество оксида FeO образуется на поверхностях скольжения железосодержащих материалов (рис. 2, черные сектора). Но низкая электропроводность r_s^{-1} и высокая интенсивность изнашивания I_h рассмотренных материалов при скольжении по молибдену указывают на недостаточное количество оксида FeO в интерфейсе. При таких показателях подробное изучение структуры поверхностных слоев и триботехнического поведения этих металлов не является актуальным. Обычно сухое скольжение по коррозионностойким контртелам (например, по сплавам [21, 22] или нержавеющей стали [23, 24]) сопровождается сильной адгезией. Поэтому применение таких контртел или молибдена является допустимым только для относительно легких условий трения, в частности, для скользящего токосъема при $j < 100$ А/см². Износостойкость в этих условиях может увеличиваться только за счет сохранения твердости первичной структуры в поверхностном слое. Например, высокая твердость вольфрама (см. таблицу) сохраняется в процессе

трения и обеспечивает более низкую интенсивность изнашивания I_h по сравнению с этим показателем других материалов.

Иногда повышенный износ может быть обусловлен электроэрозией поверхности скольжения. Защита от эрозии с помощью каких-либо покрытий (например, ZnO – Ag [25] в разрывных контактах) может быть неэффективной вследствие вероятного снижения электропроводности скользящего контакта и слабой устойчивости покрытия к сдвигу в интерфейсе. Кроме того, электрическая эрозия тугоплавких молибдена и вольфрама должна быть ничтожна. Поэтому округлые объекты на поверхности скольжения молибдена (рис. 1, а) могут быть не кратерами эрозии, а результатом пластического течения слоя переноса и образования сферических фрагментов, представленных на рис. 1, в. В общем случае электроэрозия слоя переноса на поверхности скольжения молибдена должна быть темой отдельного исследования. Но актуальность такого исследования пока трудно доказать.

Выводы

Выполнено сухое скольжение металлов по контртелу из молибдена под воздействием электрического тока, что позволило наблюдать следующее: поверхности скольжения молибденового контртела и металлических образцов покрыты слоями переноса, способными к локальному слабому вязкому пластическому течению; в скользящем электроконтакте вольфрам – молибден отсутствуют оксиды, закрепленные на поверхности скольжения и в слое переноса, что приводит к низкой электропроводности контакта и к сильному адгезионному изнашиванию; образцы, содержащие сталь в первичной структуре, способны образовать оксиды составов Fe – O (в основном FeO) на своих поверхностях скольжения, но количество этих оксидов не является достаточным для значительного ослабления адгезии в интерфейсе; адгезионное взаимодействие между поверхностями скольжения является главной причиной быстрого разрушения поверхностных слоев материалов; адгезия приводит к неравномерному движению образца, к резким и частым колебаниям тока, к низкой электропроводности контакта и к высокой интенсивности изнашивания; молибден не может быть рекомендован в качестве контртела для осуществления скользящего токосъема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Braunovich M., Konchits V.V., Myshkin V.V. *Electrical Contacts. Fundamentals, Applications and Technology*. New York: CRC Press, 2007. 639 p.
2. Holm R. *Electrical Contacts*. New York: Springer, 1979. 484 p.
3. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 2008. 576 с.

1. Braunovich M., Konchits V.V., Myshkin V.V. *Electrical Contacts. Fundamentals, Applications and Technology*. New York: CRC Press, 2007. 639 p.
2. Holm R. *Electrical Contacts*. New York: Springer, 1979, 484 p.
3. *Friction, Wear and Lubrication (Tribology and Tribotechnics)*. Chichinadze A.V. ed. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 576 p. (In Russ.).

4. Argibay N., Sawyer W.G. Low wear metal sliding electrical contacts at high current density // *Wear*. 2012. Vol. 274-275. P. 229–237. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.003>
5. Kovalchenko A.M., Blau P.J., Qu J., Danyluk S. Scuffing tendencies of different metals against copper under non-lubricated conditions // *Wear*. 2011. Vol. 271. No. 11-12. P. 2998–3006. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.009>
6. Aleutdinova M.I., Fadin V.V., Rubtsov V.Ye., Aleutdinov K.A. Wear resistance of friction pair of metal composite/copper under electric current // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 156. Article 012027. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/156/1/012027>
7. Алеутдинова М.И., Фадин В.В. О влиянии наклепа на износ стали Ст3 в скользящем сухом контакте при высокой плотности тока // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 6. С. 434–438. <http://doi.org/10.15825/0368-0797-2015-6-434-438>
8. Алеутдинова М.И., Фадин В.В., Дураков В.Г. Износостойкость спеченных металлических композиций при трении по молибдену в условиях скользящего токосъема // *Вопросы материаловедения*. 2010. № 2 (62). С. 96–103.
9. Cetinel H., Ozturk H., Celik E., Karlik B. Artificial neural network-based prediction technique for wear loss quantities in Mo coatings // *Wear*. 2006. Vol. 261. No. 10. P. 1064–1068. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.040>
10. Deng X., Zhang G., Wang T., Ren Sh., Cao Q., Bai Zh., Liu Z. Microstructure and wear resistance of Mo coating deposited by plasma transferred arc process // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 131. P. 517–525. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.07.044>
11. Алеутдинова М.И., Фадин В.В., Рубцов В.Е. О некоторых параметрах сухого скользящего контакта сталь/сталь при высокой плотности тока // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 1. С. 43–47. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-1-43-47>
12. Aniolek K., Kupka M., Barylski A. Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation // *Wear*. 2016. Vol. 356-357. P. 23–29. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.007>
13. Hager Jr C.H., Evans R.D. Friction and wear properties of black oxide surfaces in rolling/sliding contacts // *Wear*. 2015. Vol. 338-339. P. 221–231. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2015.06.013>
14. Wesmann J.A.R., Espallargas N. Elucidating the complex role of surface oxides formed during sliding of self-mated warm sprayed WC–CoCr in different environments // *Tribology International*. 2016. Vol. 94. P. 360–372. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.043>
15. Banerji A., Lukitsch M.J., McClory B., White D.R., Alpas A.T. Effect of iron oxides on sliding friction of thermally sprayed 1010 steel coated cylinder bores // *Wear*. 2017. Vol. 376-377. Part A. P. 858–868. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2017.02.032>
16. Rainforth W.M., Stevens R., Nutting J. Deformation structures induced by sliding contact // *Philosophical Magazine A*. 1992. Vol. 66. No. 4. P. 621–641. <http://doi.org/10.1080/01418619208201580>
17. So H., Yu D.S., Chuang C.Y. Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel // *Wear*. 2002. Vol. 253. No. 9-10. P. 1004–1015. [http://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00230-2](http://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00230-2)
18. Wang S.Q., Wei M.X., Zhao Y.T. Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel // *Wear*. 2010. Vol. 269. No. 5-6. P. 424–434. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.028>
19. Su Y.-S., Li Sh.-X., Gao Q.-Y., Jiang H., Lu S.-Y., Yu F., Shu X.-D. Evolution of nano-laminated structure formed by the thermally-assisted plastic deformation in dry sliding wear // *Tribology International*. 2019. Vol. 140. Article 105846. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105846>
20. Aleutdinova M.I., Fadin V.V. The role of FeO in creating of multilevel structure of the surface layer of metallic materials in the dry slip zone under electric current of high density // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2167. Article 020012. <https://doi.org/10.1063/1.5131879>
21. Wang X., Shen Xi., Zhao T., Sun F., Shen B. Tribological properties of SiC-based MCD films synthesized using different carbon sources
4. Argibay N., Sawyer W.G. Low wear metal sliding electrical contacts at high current density. *Wear*. 2012, vol. 274-275, pp. 229–237. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.003>
5. Kovalchenko A.M., Blau P.J., Qu J., Danyluk S. Scuffing tendencies of different metals against copper under non-lubricated conditions. *Wear*. 2011, vol. 271, no. 11-12, pp. 2998–3006. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.009>
6. Aleutdinova M.I., Fadin V.V., Rubtsov V.Ye., Aleutdinov K.A. Wear resistance of friction pair of metal composite/copper under electric current. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 156, article 012027. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/156/1/012027>
7. Aleutdinova M.I., Fadin V.V. Cold work hardening effect on wear of 0.2 % C steel in dry sliding contact at high current density. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 6, pp. 434–438. (In Russ.). <http://doi.org/10.15825/0368-0797-2015-6-434-438>
8. Aleutdinova M.I., Fadin V.V., Durakov V.G. Wear resistance of sintered metal composites with friction against molybdenum under conditions of sliding current collection. *Voprosy materialovedeniya*. 2010, no. 2 (62), pp. 96–103. (In Russ.).
9. Cetinel H., Ozturk H., Celik E., Karlik B. Artificial neural network-based prediction technique for wear loss quantities in Mo coatings. *Wear*. 2006, vol. 261, no. 10, pp. 1064–1068. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2006.01.040>
10. Deng X., Zhang G., Wang T., Ren Sh., Cao Q., Bai Zh., Liu Z. Microstructure and wear resistance of Mo coating deposited by plasma transferred arc process. *Materials Characterization*. 2017, vol. 131, pp. 517–525. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.07.044>
11. Aleutdinova M.I., Fadin V.V., Rubtsov V.E. On some parameters of dry sliding contact steel/steel at high current density. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 43–47. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-1-43-47>
12. Aniolek K., Kupka M., Barylski A. Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation. *Wear*. 2016, vol. 356-357, pp. 23–29. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.007>
13. Hager Jr C.H., Evans R.D. Friction and wear properties of black oxide surfaces in rolling/sliding contacts. *Wear*. 2015, vol. 338-339, pp. 221–231. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2015.06.013>
14. Wesmann J.A.R., Espallargas N. Elucidating the complex role of surface oxides formed during sliding of self-mated warm sprayed WC–CoCr in different environments. *Tribology International*. 2016, vol. 94, pp. 360–372. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.043>
15. Banerji A., Lukitsch M.J., McClory B., White D.R., Alpas A.T. Effect of iron oxides on sliding friction of thermally sprayed 1010 steel coated cylinder bores. *Wear*. 2017, vol. 376-377, part A, pp. 858–868. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2017.02.032>
16. Rainforth W.M., Stevens R., Nutting J. Deformation structures induced by sliding contact. *Philosophical Magazine A*. 1992, vol. 66, no. 4, pp. 621–641. <http://doi.org/10.1080/01418619208201580>
17. So H., Yu D.S., Chuang C.Y. Formation and wear mechanism of tribo-oxides and the regime of oxidational wear of steel. *Wear*. 2002, vol. 253, no. 9-10, pp. 1004–1015. [http://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00230-2](http://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00230-2)
18. Wang S.Q., Wei M.X., Zhao Y.T. Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel. *Wear*. 2010, vol. 269, no. 5-6, pp. 424–434. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.028>
19. Su Y.-S., Li Sh.-X., Gao Q.-Y., Jiang H., Lu S.-Y., Yu F., Shu X.-D. Evolution of nano-laminated structure formed by the thermally-assisted plastic deformation in dry sliding wear. *Tribology International*. 2019, vol. 140, article 105846. <http://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105846>
20. Aleutdinova M.I., Fadin V.V. The role of FeO in creating of multilevel structure of the surface layer of metallic materials in the dry slip zone under electric current of high density. *AIP Conference Proceedings*. 2019, vol. 2167, article 020012. <https://doi.org/10.1063/1.5131879>
21. Wang X., Shen Xi., Zhao T., Sun F., Shen B. Tribological properties of SiC-based MCD films synthesized using different carbon sources

- when sliding against Si₃N₄ // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 369. P. 448–459. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.249>
22. Wang Y.A., Li J.X., Yan Y., Qiao L.J. Effect of surface film on sliding friction and wear of copper-impregnated metallized carbon against a Cu–Cr–Zr alloy // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. No. 7. P. 2362–2367. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.030>
 23. Wang X., Wei X., Hong X., Yang J., Wang W. Formation of sliding friction-induced deformation layer with nanocrystalline structure in T10 steel against 20CrMnTi steel // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 280. P. 381–387. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.165>
 24. Bouchoucha A., Chekroud S., Paulmier D. Influence of the electrical sliding speed on friction and wear processes in an electrical contact copper–stainless steel // *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 223. No. 4. P. 330–342. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.018>
 25. Romanov D., Moskovskii S., Konovalov S., Sosnin K., Gromov V., Ivanov Yu. Improvement of copper alloy properties in electro-explosive spraying of ZnO–Ag coatings resistant to electrical erosion // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. No. 6. P. 5515–5523. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.019>
- when sliding against Si₃N₄. *Applied Surface Science*. 2016, vol. 369, pp. 448–459. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.249>
22. Wang Y.A., Li J.X., Yan Y., Qiao L.J. Effect of surface film on sliding friction and wear of copper-impregnated metallized carbon against a Cu–Cr–Zr alloy. *Applied Surface Science*. 2012, vol. 258, no. 7, pp. 2362–2367. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.030>
 23. Wang X., Wei X., Hong X., Yang J., Wang W. Formation of sliding friction-induced deformation layer with nanocrystalline structure in T10 steel against 20CrMnTi steel. *Applied Surface Science*. 2013, vol. 280, pp. 381–387. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.165>
 24. Bouchoucha A., Chekroud S., Paulmier D. Influence of the electrical sliding speed on friction and wear processes in an electrical contact copper–stainless steel. *Applied Surface Science*. 2004, vol. 223, no. 4, pp. 330–342. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.018>
 25. Romanov D., Moskovskii S., Konovalov S., Sosnin K., Gromov V., Ivanov Yu. Improvement of copper alloy properties in electro-explosive spraying of ZnO–Ag coatings resistant to electrical erosion. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, vol. 8, no. 6, pp. 5515–5523. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.019>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Марина Ивановна Алеутдинова, к.т.н., научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

ORCID: 0000-0003-4940-9221

E-mail: aleut@ispms.tsc.ru

Виктор Вениаминович Фадин, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

ORCID: 0000-0002-5028-1002

E-mail: fvv@ispms.tsc.ru

Marina I. Aleutdinova, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS

ORCID: 0000-0003-4940-9221

E-mail: aleut@ispms.tsc.ru

Viktor V. Fadin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS

ORCID: 0000-0002-5028-1002

E-mail: fvv@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020

После доработки 29.06.2020

Принята к публикации 07.07.2020

Received 06.03.2020

Revised 29.06.2020

Accepted 07.07.2020



УДК 669.713.017

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-129-134



ПОВЫШЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Ю. Ф. Иванов¹, В. Е. Громов², Д. В. Загуляев²,
С. В. Коновалов³, Ю. А. Рубанникова²

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3)

² Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Новокузнецк, Кемеровская обл. – Кузбасс, ул. Кирова, 42)

³ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, 34)

Аннотация. Выполнен обзор отечественных и зарубежных работ по применению интенсивных импульсных электронных пучков для поверхностной обработки металлов, сплавов, металлокерамических и керамических материалов. Отмечены преимущества использования электронных импульсных пучков по сравнению с лазерными лучами, потоками плазмы, ионными пучками. Проанализированы перспективные направления использования электронно-пучковой обработки: 1 – выглаживание поверхности, избавление от поверхностных микротрещин с одновременным изменением структурно-фазового состояния поверхностного слоя для создания высокопроизводительных технологий финишной обработки ответственных металлических изделий сложной формы из титанового сплава Ti-6Al-4V и титана, сталей различного класса, твердого сплава WC – 10 % Co, алюминия; 2 – удаление микроразрывов, образующихся при изготовлении прецизионных пресс-форм (сталь SKD11) и биомедицинских изделий (сплав Ti-6Al-4V); 3 – финишная обработка поверхности пресс-форм и штампов; 4 – улучшение функциональных свойств металлических биоматериалов (нержавеющей стали, титана и его сплавов, сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы, сплавов магния); 5 – обработка изделий медицинского назначения и имплантатов; 6 – формирование поверхностных сплавов для мощных электродинамических систем; 7 – улучшение характеристик лопаток авиационных двигателей и лопаток компрессоров; 8 – формирование термобарьерных покрытий, наносимых на поверхность камер сгорания. Показано, что при правильном выборе параметров процесса, таких как ускоряющее напряжение, плотность энергии пучка электронов, количество и длительность импульсов, возможен тщательный контроль и/или манипулирование характеристиками структурно-фазового состояния и свойств поверхности. Отмечено, что для улучшения свойств материала и увеличения длительности эксплуатации изделий из него важным фактором является модификация структуры с целью формирования субмикро- или наноразмерного зерна (или субзеренной структуры).

Ключевые слова: электронно-пучковая обработка, модификация поверхности, металлы, сплавы, стали, перспективы применения, наноразмерная структура

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Рубанникова Ю.А. Повышение функциональных свойств сплавов электронно-пучковой обработкой // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 129–134. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-129-134>

INCREASE OF ALLOYS FUNCTIONAL PROPERTIES BY ELECTRONIC BEAM PROCESSING

Yu. F. Ivanov¹, V. E. Gromov², D. V. Zagulyaev²,
S. V. Konovalov³, Yu. A. Rubannikova²

¹ Institute of High Current Electronics, SB RAS (2/3 Akademicheskii ave., Tomsk 634055, Russian Federation)

² Siberian State Industrial University (42 Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

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

Abstract. The article considers a review of domestic and foreign works on the use of intense pulsed electron beams for surface treatment of metals, alloys, cermet and ceramic materials. The advantages of using electron pulsed beams over laser beams, plasma flows, and ion beams are noted. The promising directions of using electron-beam processing were analyzed and are as following: 1 – smoothing the surface, getting rid of surface microcracks, while simultaneously changing the structural-phase state of the surface layer, to create high-performance technologies for the finishing processing of critical metal products of complex shape made of titanium alloy Ti-6Al-4V and titanium; steels of various classes; hard alloy WC – 10 wt. % Co; aluminum; 2 – removal of microbursts formed during the manufacture of precision molds (SKD11 steel) and biomedical products (Ti-6Al-4V alloy); 3 – finishing the surface of molds and dies; 4 – improvement of the functional properties of metallic biomaterials: stainless steel, titanium and its alloys, alloys based on titanium nickelide with shape memory effect, and magnesium alloys; 5 – processing of medical devices and implants; 6 – formation of the surface alloys for powerful electrodynamic systems; 7 – improvement of the characteristics of aircraft engine and compressor blades; 8 – formation of thermal barrier coatings applied to the surface of the combustion chambers. It is shown that with the correct choice of process parameters, such as accelerating voltage, energy density of electron beam, number of pulses, and pulse duration, it is possible to control carefully and/or manipulate the

characteristics of structural-phase state and surface properties. In order to improve the properties of the material and the durability of the products made of it, an important factor is the structure modification to form a submicro-nanosized grain (or subgrain structure).

Keywords: electron beam treatment, surface modification, metals, alloys, steels, application prospects, nanoscale structure

For citation: Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Rubannikova Yu.A. Increase of alloys functional properties by electronic beam processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 129–134. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-129-134>

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в области генерации электронных пучков импульсного и непрерывного действия [1], разработка и освоение соответствующего оборудования [2], многочисленные исследования, выполненные в области материаловедения металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов, обработанных электронными пучками [3 – 5], подготовили основы использования таких источников энергии в различных областях промышленности, строительной индустрии и медицины. Эти направления продолжают активно развиваться. В многочисленных работах [6, 7] полагается, что обработка электронным пучком, несомненно, является перспективной технологией, которая в ряде случаев на настоящий момент не имеет альтернативы.

Основные перспективные направления использования электронно-пучковой обработки металлов, сплавов и металлокерамических материалов импульсным электронным пучком:

- выглаживание поверхности, избавление от поверхностных микротрещин с одновременным изменением структурно-фазового состояния поверхностного слоя для высокопроизводительной финишной обработки металлических изделий (ответственного назначения) сложной формы из титанового сплава Ti-6Al-4V и титана [8, 9], сталей различного класса [10, 11], твердого сплава WC – 10 % Co [12], алюминия [13];

- удаление микрозаусенцев, образующихся при изготовлении прецизионных пресс-форм (сталь SKD11) и биомедицинских изделий (сплав Ti-6Al-4V) [14];

- финишная обработка поверхности пресс-форм и штампов [10, 11];

- улучшение функциональных свойств металлических биоматериалов, нержавеющей стали [15], титана и его сплавов [8, 9, 16, 17], сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы [18], сплавов магния [19];

- обработка изделий медицинского назначения и имплантатов [20];

- формирование поверхностных сплавов для мощных электродинамических систем [21];

- улучшение характеристик лопаток авиационных двигателей и лопаток компрессоров [22];

- формирование термобарьерных покрытий, наносимых на поверхность камер сгорания [23];

- обработка поверхности катания железнодорожных рельсов [24 – 26].

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В работе [27] по результатам анализа исследований [28 – 30] показано, что легкие сплавы вследствие малого веса являются предпочтительными для использования, когда критичными являются высокая производительность и превосходное сочетание удельных свойств. Более широкое использование этих материалов в аэрокосмической, автомобильной и биомедицинской отраслях промышленности требует существенного улучшения их поверхностных свойств. Инжиниринг поверхности является экономичным и жизнеспособным методом улучшения таких поверхностных свойств материала, как твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, усталостная прочность, стойкость к окислению.

Анализ результатов работ [1 – 3, 27] показывает, что методы модификации структуры и свойств поверхности металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов, основанные на использовании импульсных электронных пучков, имеют заметные преимущества по сравнению с другими методами: возможность обработки больших площадей; значительная глубина проникновения; низкая потеря энергии на ионизацию материала. При бомбардировке поверхности обрабатываемого металла электронным пучком превращения происходят в слоях, расположенных последовательно на различной глубине:

- поверхностный расплавленный слой;

- зона термического влияния;

- зона высоких напряжений, возникающая под воздействием ударной волны, которая формируется в результате бомбардировки материала электронным пучком.

На рис. 1 приведены результаты, полученные при исследовании методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии поперечного сечения облученных образцов предварительно закаленной стали 45 (Fe-0,45C) [31].

Структурный анализ поперечного сечения облученных образцов, выполненный методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии, показал, что, независимо от количества импульсов воздействия электронного пучка материал имеет градиентную по глубине структуру, состоящую из нескольких слоев (рис. 1). При однократном облучении у поверхности образуется нанокристаллический слой толщиной приблизительно 0,1 мкм, который состоит из зе-

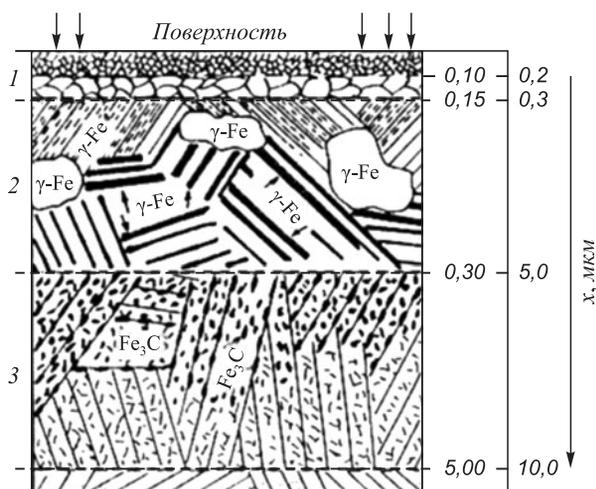


Рис. 1. Схема строения модифицированного электронным пучком образца предварительно закаленной стали 45 (длительность импульса пучка электронов 0,8 мкс, плотность энергии 2,2 Дж/см²) [32]

Fig. 1. Schematic structure diagram of a sample of pre-quenched steel 45 modified by electron beam (duration of electron beam pulse 0.8 μ s, energy density 2.2 J/cm²) [32]

рен α -фазы (ОЦК твердый раствор на основе железа) и γ -фазы (ГЦК твердый раствор на основе железа) примерно в равных долях со средним размером зерна приблизительно 30 нм. Согласно тепловым расчетам [32] этот слой образован в результате импульсного плавления (время жизни расплава составляет примерно 0,5 мкс) и последующей высокоскоростной (до 10^{10} К/с) закалки из расплава. Скорость перемещения фронта затвердевания у поверхности достигает примерно 5 м/с. Под нанокристаллическим слоем формируется подслой толщиной около 0,1 мкм на основе α -фазы со средним размером зерна 200 нм.

При правильном выборе параметров процесса, таких как ускоряющее напряжение, плотность энергии пучка электронов, количество и длительность импульса, возможен тщательный контроль и/или манипулирование характеристиками структурно-фазового состояния и свойств поверхности.

Для улучшения свойств материала и длительности эксплуатации изделий из него важным фактором является модификация структуры с целью формирования субмикро- или наноразмерного зерна (или субзеренной структуры) [33]. Поверхностное плавление и сверхбыстрое затвердевание, имеющее место при импульсной электронно-пучковой обработке, позволяют формировать в поверхностном слое материала зеренную структуру наноразмерного диапазона. Этот процесс можно контролировать, изменяя параметры пучка электронов (плотность энергии, длительность и количество импульсов) [2, 3, 27].

Установлено [34], что обработка сплава Al–Si импульсным электронным пучком приводит к формированию структуры ячеистого типа. Толщина слоя

со структурой ячеистой кристаллизации достигает 40 мкм. Средний размер ячеек высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя составляет $0,4 \pm 0,11$ мкм. При большем удалении от поверхности облучения средние размеры ячеек кристаллизации увеличиваются и на нижней границе слоя с ячеистой структурой достигают значений $0,65 \pm 0,22$ мкм.

Поверхностный слой силумина со структурой ячеистой кристаллизации характеризуется наличием зерен пластинчатой эвтектики (рис. 2). Первые зерна эвтектики обнаруживаются в слое, расположенном на глубине приблизительно 15 мкм. По мере удаления от поверхности облучения относительное содержание зерен эвтектики увеличивается. Зерна эвтектики располагаются островками или прослойками между ячейками высокоскоростной кристаллизации алюминия. Поперечные размеры пластин эвтектики изменяются в пределах от 25 до 50 нм.

Выявленные микроструктурные модификации силумина помогают улучшить свойства поверхности, а именно, твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, устойчивость к усталости, стойкость к окислению и многие другие свойства, чувствительные к состоянию поверхности материала. Благодаря этому свойства обработанных импульсными электронными пучками легких металлов и сплавов по сравнению с необработанными аналогами существенно повышаются [34].

Принципиально важной особенностью модификации поверхности катания железнодорожных рельсов низкоэнергетическими высокоинтенсивными электронными пучками является отсутствие выраженной поверхности раздела между модифицированным слоем и объемом материала, что определяет хорошие демпфирующие свойства материала при механических

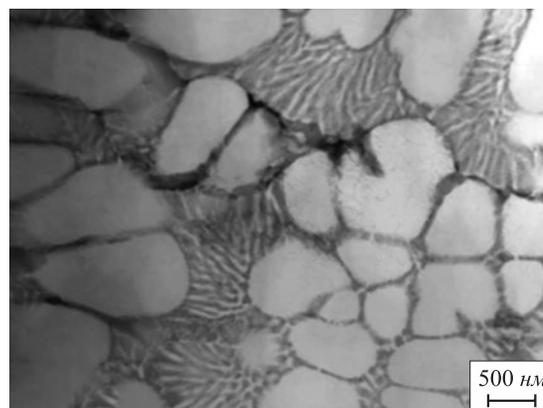


Рис. 2. Структура слоя силумина, расположенного на глубине примерно 30 мкм, после облучения электронным пучком (25 Дж/см, 150 мкс, 3 имп.) [35]

Fig. 2. Structure of the silumin layer located at a depth of about 30 μ m after irradiation with electron beam (25 J/cm², 150 μ s, 3 pulses) [35]

и температурных внешних воздействиях, предотвращает преждевременное зарождение и распространение с поверхности в основной объем материала хрупких микротрещин, приводящих к разрушению [24 – 26].

Выявлен режим облучения высокоинтенсивным электронным пучком (плотность энергии 25 Дж/см²), позволяющий в 2,5 раза увеличить усталостную долговечность рельсовой стали. Показано, что преимущественным местом формирования концентраторов напряжений в облученной электронным пучком стали является граница раздела слоя высокоскоростной кристаллизации и слоя термического влияния (дно ванны расплава). Установлено, что увеличение усталостной долговечности стали, облученной электронным пучком, обусловлено формированием игольчатого профиля гра-

ницы раздела, приводящего к диспергированию концентраторов напряжений и способствующего более однородному пластическому течению в подложке [24 – 26].

Выводы

Выполненный краткий анализ публикаций результатов исследования воздействия импульсных электронных пучков на структуру и свойства поверхностного слоя металлов и сплавов позволяет заключить, что обработка промышленных материалов импульсными электронными пучками является основой будущих технологий модификации для цели инжиниринга поверхностей деталей и изделий широкого спектра критических применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. Источники низкоэнергетических сильноточных электронных пучков с плазменным анодом / Под ред. Н.Н. Ковалю. Новосибирск: Наука, 2018. 176 с. <http://doi.org/10.15372/Sources2018OGE>
2. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Под ред. Н.Н. Ковалю, Ю.Ф. Иванова. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 304 с.
3. Иванов Ю.Ф. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 308 с.
4. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Vorobiev S.V., Kononov S.V. Fatigue of Steels Modified by High Intensity Electron Beams. Cambridge Int. Science Publ., 2015. 272 p.
5. Patent US7049539B2 US. Method for surface treating a die by electron beam irradiation and a die treated thereby / Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P. Publ. May 23, 2006.
6. Murray J.W., Kinnell P.K., Cannon A.H., Bailey B., Clare A.T. Surface finishing of intricate metal mould structures by large-area electron beam irradiation // Precision Engineering. 2013. Vol. 37. No. 2. P. 443–450. <http://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2012.11.007>
7. Goriainov V., Cook R.B., Murray J.W., Walker J.C., Dunlop D.G., Clare A.T., Oreffo R.O.C. Human skeletal stem cell response to multiscale topography induced by large area electron beam irradiation surface treatment // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2018. Vol. 6. Article 91. <http://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00091>
8. Manufacturing Techniques for Materials. Engineering and Engineered. Srivatsan T.S., Sudarshan T.S., Manigandan K. eds. Taylor and Francis Group, LLC, 2018. 814 p.
9. Okada A., Uno Y., Yabushita N., Uemura K., Raharjo P. High efficient surface finishing of bio-titanium alloy by large-area electron beam irradiation // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 149. No. 1-3. P. 506–511. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.017>
10. Tokunaga J., Kojima T., Kinuta S., Wakabayashi K., Nakamura T., Yatani H., Sohmura T. Large-area electron beam irradiation for surface polishing of cast titanium // Dental Materials Journal. 2009. Vol. 28. No. 5. P. 571–577. <http://doi.org/10.4012/dmj.28.571>
11. Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P., Sano S., Yu Z., Mishima S. A new polishing method of metal mold with large-area electron beam irradiation // Journal of Materials Processing Technology. 2007. Vol. 187-188. P. 77–80. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.080>
12. Okada A., Okamoto Y., Uno Y., Uemura K. Improvement of surface characteristics for long life of metal molds by large-area EB irradiation // Journal of Materials Processing Technology. 2014. Vol. 214. No. 8. P. 1740–1748. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.028>
1. Ozur G.E., Proskurovskii D.I. Sources of Low-Energy High-Current Electron Beams with Plasma Anode. Koval' N.N. ed. Novosibirsk: Nauka, 2018, 176 p. (In Russ.). <http://doi.org/10.15372/Sources2018OGE>
2. Evolution of Surface Layer Structure of Steel Subjected to Electron-Ion-Plasma Treatment. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. eds. Tomsk: Izd-vo NTL, 2016, 304 p. (In Russ.).
3. Ivanov Yu.F. Electron-Ion-Plasma Modification of Surface of Non-Ferrous Metals and Alloys. Tomsk: Izd-vo NTL, 2016, 308 p. (In Russ.).
4. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Vorobiev S.V., Kononov S.V. Fatigue of Steels Modified by High Intensity Electron Beams. Cambridge Int. Science Publ., 2015, 272 p.
5. Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P. Method for surface treating a die by electron beam irradiation and a die treated thereby. Patent US no. US7049539B2. Publ. May 23, 2006.
6. Murray J.W., Kinnell P.K., Cannon A.H., Bailey B., Clare A.T. Surface finishing of intricate metal mould structures by large-area electron beam irradiation. Precision Engineering. 2013, vol. 37, no. 2, pp. 443–450. <http://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2012.11.007>
7. Goriainov V., Cook R.B., Murray J.W., Walker J.C., Dunlop D.G., Clare A.T., Oreffo R.O.C. Human skeletal stem cell response to multiscale topography induced by large area electron beam irradiation surface treatment. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2018, vol. 6, article 91. <http://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00091>
8. Manufacturing Techniques for Materials. Engineering and Engineered. Srivatsan T.S., Sudarshan T.S., Manigandan K. eds. Taylor and Francis Group, LLC, 2018, 814 p.
9. Okada A., Uno Y., Yabushita N., Uemura K., Raharjo P. High efficient surface finishing of bio-titanium alloy by large-area electron beam irradiation. Journal of Materials Processing Technology. 2004, vol. 149, no. 1-3, pp. 506–511. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.017>
10. Tokunaga J., Kojima T., Kinuta S., Wakabayashi K., Nakamura T., Yatani H., Sohmura T. Large-area electron beam irradiation for surface polishing of cast titanium. Dental Materials Journal. 2009, vol. 28, no. 5, pp. 571–577. <http://doi.org/10.4012/dmj.28.571>
11. Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P., Sano S., Yu Z., Mishima S. A new polishing method of metal mold with large-area electron beam irradiation. Journal of Materials Processing Technology. 2007, vol. 187-188, pp. 77–80. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.080>
12. Okada A., Okamoto Y., Uno Y., Uemura K. Improvement of surface characteristics for long life of metal molds by large-area EB irradiation. Journal of Materials Processing Technology. 2014, vol. 214, no. 8, pp. 1740–1748. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.028>

13. Okada A., Kitada R., Okamoto Y., Uno Y. Surface modification of cemented carbide by EB polishing // *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2011. Vol. 60. No. 1. P. 575–578. <http://doi.org/10.1016/j.cirp.2011.03.107>
14. Shinonaga T., Okada A., Liu H., Kimura M. Magnetic fixture for enhancement of smoothing effect by electron beam melting // *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. Vol. 254. P. 229–237. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.024>
15. Okada A., Yonehara H., Okamoto Y. Fundamental study on micro-deburring by large-area EB irradiation // *Procedia CIRP*. 2013. Vol. 5. P. 19–24. <http://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.004>
16. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., Dong C., Yang D. Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. No. 3-4. P. 1393–1400. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.008>
17. Ротштейн В.П., Гюнцель Р., Марков А.Б., Проскуровский Д.И., Фам М.Т., Рихтер Э., Шулов В.А. Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком при повышенных начальных температурах // *Физика и химия обработки материалов*. 2006. № 1. С. 62–72.
18. Zhang X.D., Hao S.Z., Li X.N., Dong C., Grosdidier T. Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 13. P. 5899–5902. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.136>
19. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. No. 6. P. 3096–3102. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.030>
20. Li M.C., Hao S.Z., Wen H., Huang R.F. Surface composite nanostructures of AZ91 magnesium alloy induced by high current pulsed electron beam treatment // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 303. P. 350–353. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.004>
21. Uvarov A., Uemura K., Alexandrov S., Murayama H., Soba R. Molecular properties characterization of PTFE films deposited by Hot Wire CVD // *Session report. 16th Symposium on High Current Electronics and 10th Conference on Materials Modification*. Tomsk, September 19-24, 2010. Tomsk, 2010. P. 500–503.
22. Batrakov A.V., Onischenko S.A., Kurkan I.K., Rostov V.V., Yakovlev E.V., Nefedtsev E.V., Tsygankov R.V. Comparative study of breakdown strength of vacuum insulation in gaps with electron-beam polished electrodes under pulsed DC and microwave electric fields // *Proceedings of 28th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*. 2018. Vol. 1. P. 77–80. <http://doi.org/10.1109/deiv.2018.8537014>
23. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E. Use of low-energy, high-current electron beams for surface treatment of materials // *Surface and Coatings Technology*. 1997. Vol. 96. No. 1. P. 117–122. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00093-5](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00093-5)
24. Cai J., Lv P., Guan Q., Xu X., Lu J., Wang Z., Han Z. Thermal cycling behavior of thermal barrier coatings with MCrAlY bond coat irradiated by high-current pulsed electron beam // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 47. No. 8. P. 32541–32556. <http://doi.org/10.1021/acsami.6b11129>
25. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Гришунин В.А., Тересов А.Д., Коновалов С.В. Структура поверхностного слоя и усталостная долговечность рельсовой стали, облученной высокоинтенсивным электронным пучком // *Физическая мезомеханика*. 2013. Т. 16. № 2. С. 47–53.
26. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Гришунин В.А., Коновалов С.В. Электронно-пучковая обработка рельсовой стали: фазовый состав, структура, усталостная долговечность // *Вопросы материаловедения*. 2013. Т. 73. № 1. С. 20–30.
27. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Гришунин В.А., Райков С.В., Коновалов С.В. Масштабные уровни структурно-фазовых состояний и усталостная долговечность рельсовой стали после электронно-пучковой обработки // *Успехи физики металлов*. 2013. Т. 14. № 1. С. 67–80.
13. Okada A., Kitada R., Okamoto Y., Uno Y. Surface modification of cemented carbide by EB polishing. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*. 2011, vol. 60, no. 1, pp. 575–578. <http://doi.org/10.1016/j.cirp.2011.03.107>
14. Shinonaga T., Okada A., Liu H., Kimura M. Magnetic fixture for enhancement of smoothing effect by electron beam melting. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018, vol. 254, pp. 229–237. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.024>
15. Okada A., Yonehara H., Okamoto Y. Fundamental study on micro-deburring by large-area EB irradiation. *Procedia CIRP*. 2013, vol. 5, pp. 19–24. <http://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.004>
16. Zhang K., Zou J., Grosdidier T., Dong C., Yang D. Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 201, no. 3-4, pp. 1393–1400. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.008>
17. Rotshtein V.P., Gyuntsel' R., Markov A.B., Proskurovskii D.I., Fam M.T., Rikhter E., Shulov V.A. Surface modification of a titanium alloy with low-energy high-current electron beam at elevated initial temperatures. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2006, vol. 1, pp. 62–72. (In Russ.).
18. Zhang X.D., Hao S.Z., Li X.N., Dong C., Grosdidier T. Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam. *Applied Surface Science*. 2011, vol. 257, no. 13, pp. 5899–5902. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.136>
19. Zhang K.M., Yang D.Z., Zou J.X., Grosdidier T., Dong C. Improved in vitro corrosion resistance of a NiTi alloy by high current pulsed electron beam treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2006, vol. 201, no. 6, pp. 3096–3102. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.030>
20. Li M.C., Hao S.Z., Wen H., Huang R.F. Surface composite nanostructures of AZ91 magnesium alloy induced by high current pulsed electron beam treatment. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 303, pp. 350–353. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.004>
21. Uvarov A., Uemura K., Alexandrov S., Murayama H., Soba R. Molecular properties characterization of PTFE films deposited by Hot Wire CVD. In: *Session report. 16th Symposium on High Current Electronics and 10th Conference on Materials Modification*. Tomsk, September 19-24, 2010. Tomsk, 2010, pp. 500–503.
22. Batrakov A.V., Onischenko S.A., Kurkan I.K., Rostov V.V., Yakovlev E.V., Nefedtsev E.V., Tsygankov R.V. Comparative study of breakdown strength of vacuum insulation in gaps with electron-beam polished electrodes under pulsed DC and microwave electric fields. *Proceedings of 28th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*. 2018, vol. 1, pp. 77–80. <http://doi.org/10.1109/deiv.2018.8537014>
23. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E. Use of low-energy, high-current electron beams for surface treatment of materials. *Surface and Coatings Technology*. 1997, vol. 96, no. 1, pp. 117–122. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00093-5](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00093-5)
24. Cai J., Lv P., Guan Q., Xu X., Lu J., Wang Z., Han Z. Thermal cycling behavior of thermal barrier coatings with MCrAlY bond coat irradiated by high-current pulsed electron beam. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016, vol. 47, no. 8, pp. 32541–32556. <http://doi.org/10.1021/acsami.6b11129>
25. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Grishunin V.A., Teresov A.D., Kononov S.V. Surface layer structure and fatigue life of rail steel irradiated by a high-intensity electron beam. *Physical Meso-mechanics*. 2013, vol. 16, no. 2, pp. 47–53. (In Russ.).
26. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Grishunin V.A., Kononov S.V. Rail steel treated by electron beam, its phase composition, structure, and fatigue life. *Voprosy materialovedeniya*. 2013, vol. 73, no. 1, pp. 20–30. (In Russ.).
27. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Grishunin V.A., Raikov S.V., Kononov S.V. Scale levels of the structure-phase states and fatigue life of rail steel after electron-beam treatment. *Uspekhi fiziki metallov*. 2013, vol. 14, no. 1, pp. 67–80. (In Russ.).

28. Gao B., Hu L., Li S.-W., Hao Y., Zhang Y.-D., Tu G.-F., Grosdidier T. Study on the nanostructure formation mechanism on the hypereutectic Al–17Si alloy induced by pulsed electron beam // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 346. P. 147–157. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.029>
29. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Глезер А.М., Коновалов С.В., Алсараева К.В. Эволюция структуры силумина, подвергнутого обработке высокоинтенсивным импульсным электронным пучком и последующему усталостному нагружению до разрушения // *Известия РАН. Серия физическая*. 2015. Т. 79. № 9. С. 1169–1172. <http://doi.org/10.3103/S1062873815090087>
30. Kim J.S., Lee W.J., Park H.W. The state of the art in the electron beam manufacturing processes // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2016. Vol. 17. No. 11. P. 1575–1585. <http://doi.org/10.1007/s12541-016-0184-8>
31. Иванов Ю.Ф., Итин В.И., Лыков С.В., Марков А.Б., Ротштейн В.П., Тухфатуллин А.А., Дикий Н.П. Структурный анализ зоны термического влияния стали 45, обработанной низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // *Физика металлов и металловедение*. 1993. Т. 75. № 5. С. 103–112.
32. Марков А.Б., Ротштейн В.П. Расчет и экспериментальное определение размеров зон упрочнения и отпуска в закаленной стали У7А, облученной импульсным электронным пучком // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 1998. № 4. С. 83–89.
33. *Structure and Properties of Metals at Different Energy Effects and Treatment Technologies*. Klimentov V.A., Starenchenko V.A. eds. Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd., 2014. 324 p.
34. Ivanov Yu.F., Zagulyaev D.V., Nevskii S.A., Gromov V.E., Sarychev V.D., Semin A.P. Microstructure and properties of hypoeutectic silumin treated by high-current pulsed electron beams // *Progress in Physics of Metals*. 2019. Vol. 20. No. 3. P. 451–490. <http://doi.org/10.15407/ufm.20.03.447>
28. Gao B., Hu L., Li S.-W., Hao Y., Zhang Y.-D., Tu G.-F., Grosdidier T. Study on the nanostructure formation mechanism on the hypereutectic Al–17Si alloy induced by pulsed electron beam. *Applied Surface Science*. 2015, vol. 346, pp. 147–157. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.029>
29. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Glezer A.M., Konovalov S.V., Alsarava K.V. Structural evolution of silumin treated with a high intensity pulse electron beam and subsequent fatigue loading up to failure. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences-Physics*. 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1169–1172. <http://doi.org/10.3103/S1062873815090087>
30. Kim J.S., Lee W.J., Park H.W. The state of the art in the electron beam manufacturing processes. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2016, vol. 17, no. 11, pp. 1575–1585. <http://doi.org/10.1007/s12541-016-0184-8>
31. Ivanov Yu.F., Itin V.I., Lykov S.V., Markov A.B., Rotshtein V.P., Tukhfatullin A.A., Dikii N.P. Structural analysis of heat-affected zone of steel 45 treated by low-energy high-current electron beam. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1993, vol. 75, no. 5, pp. 103–112. (In Russ.).
32. Markov A.B., Rotshtein V.P. Calculation and experimental determination of size of hardening and tempering zones in hardened U7A steel irradiated with a pulsed electron beam. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*. 1998, vol. 4, pp. 83–89. (In Russ.).
33. *Structure and Properties of Metals at Different Energy Effects and Treatment Technologies*. Klimentov V.A., Starenchenko V.A. eds. Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd., 2014, 324 p.
34. Ivanov Yu.F., Zagulyaev D.V., Nevskii S.A., Gromov V.E., Sarychev V.D., Semin A.P. Microstructure and properties of hypoeutectic silumin treated by high-current pulsed electron beams. *Progress in Physics of Metals*. 2019, vol. 20, no. 3, pp. 451–490. <http://doi.org/10.15407/ufm.20.03.447>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

Дмитрий Валерьевич Загуляев, к.т.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-9859-8949
E-mail: zagulyaev_dv@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

Юлия Андреевна Рубанникова, магистрант кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

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

Dmitrii V. Zagulyaev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Science named after V.M. Finkel, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-9859-8949
E-mail: zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru

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

Yuliya A. Rubannikova, MA Student of the Chair of Science named after V.M. Finkel, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020
 После доработки 25.02.2020
 Принята к публикации 02.03.2020

Received 22.01.2020
 Revised 25.02.2020
 Accepted 02.03.2020



УДК [620.18:669.14.018]:621.77
DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-135-142



ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЗОНАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ МАРКИ Э90ХАФ

А. С. Симачев¹, Т. Н. Осколкова¹, А. А. Уманский¹,
А. В. Головатенко²

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

² АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат» (Россия, 654043, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16)

Аннотация. Проведены металлографические и рентгенографические исследования непрерывнолитых заготовок рельсовой стали марки Э90ХАФ. Установлены закономерности распределения неметаллических включений по зонам кристаллизации до и после деформации заготовок. Выявлено, что в корковой зоне основными неметаллическими включениями являются оксиды точечные, нитриды алюминия, силикаты железа типа (FeO·SiO₂) и алюмосиликаты (Al₂O₃·SiO₂). В зоне столбчатых кристаллов идентифицированы алюмосиликаты (Al₂O₃·SiO₂), оксиды точечные, силикаты железа (FeO·SiO₂). В центральной зоне слитка выявлены сульфиды марганца (MnS), силикаты марганца (MnO·SiO₂), алюминия (Al₂O₃·SiO₂) и железа (FeO·SiO₂), оксиды точечные. Определено, что концентрация и размеры неметаллических включений имеют тенденцию к увеличению от поверхности к центральной зоне непрерывнолитых заготовок, что согласуется с общепринятыми представлениями о механизмах формирования слитков в процессе кристаллизации. Раскрыт механизм деформации двухфазных силикатных неметаллических включений и их влияния на качество рельсовой продукции. Показано, что неоднородная деформируемость сложных силикатных включений усугубляет их вредное влияние на качество рельсовой продукции. При этом появляются дополнительные напряжения к имеющимся на межфазных границах включение – матрица деформационным и контактным напряжениям. Эта закономерность имеет место и для недеформирующихся силикатных включений. Такое распределение включений в объеме заготовок несколько снижает их негативное влияние на качество рельсов, поскольку в процессе прокатки более интенсивной деформации подвергаются приконтактные слои заготовок, а по мере приближения к осевой зоне заготовок интенсивность деформации снижается.

Ключевые слова: рельсовая сталь, неметаллические включения, оксиды, силикаты, нитриды, сульфиды, легирование, микроструктура, железнодорожные рельсы

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-48-420011 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Материаловедение».

Для цитирования: Симачев А.С., Осколкова Т.Н., Уманский А.А., Головатенко А.В. Исследование неметаллических включений в различных зонах кристаллизации рельсовой стали марки Э90ХАФ // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 135–142. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-135-142>

NON-METALLIC INCLUSIONS IN DIFFERENT ZONES OF CRYSTALLIZATION OF E90KHAF RAIL STEEL

A. S. Simachev¹, T. N. Oskolkova¹, A. A. Umanskii¹,
A. V. Golovatenko²

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

² JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant” (16 Kosmicheskoe route, Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654043, Russian Federation)

Abstract. Metallographic and X-ray studies of continuously cast billets of E90KhAF rail steel have been carried out. We have established the regularities of non-metallic inclusions distribution over the crystallization zones before and after billets deformation. It was revealed that in crustal zone the main non-metallic inclusions are point oxides, aluminum nitrides, iron silicates (FeO·SiO₂) and aluminosilicates (Al₂O₃·SiO₂). They were identified in the zone of columnar crystals. In central zone of the billet, manganese sulfides (MnS), manganese silicates (MnO·SiO₂), aluminosilicates (Al₂O₃·SiO₂), iron silicates (FeO·SiO₂), and point oxides were found. It has been determined that concentration and size of nonmetallic inclusions tend to increase from the surface to central zone of continuously cast billets, which is consistent with generally accepted ideas about mechanisms of billet formation during crystallization. The mechanism of deformation of two-phase silicate non-metallic inclusions and their influence on quality of rail products was disclosed. It is shown that inhomogeneous deformability of complex silicate inclusions aggravates their harmful effect on rail products quality.

In this case, additional stresses appear in addition to inclusion-matrix deformation and contact stresses existing at interphase boundaries. This pattern also holds for non-deformed silicate inclusions. Such a distribution of inclusions in the billets volume somewhat reduces their negative effect on rails quality, since near-contact layers of the billet undergo more intense deformation during rolling, and as the axial zone of a billet is approached, deformation rate decreases.

Keywords: rail steel, non-metallic inclusions, oxides, silicates, nitrides, sulfides, alloying, microstructure, railway rails

Funding. The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Kemerovo Region, Scientific project No. 20-48-420011, using the equipment of the Facility Center “Materials Science”.

For citation: Simachev A.S., Oskolkova T.N., Umanskiy A.A., Golovatenko A.V. Non-metallic inclusions in different zones of crystallization of E90KhAF rail steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 135–142. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-135-142>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ежегодно в мире производится 10 – 12 млн т рельсовой продукции. Возрастающая интенсивность использования железных дорог приводит к необходимости создания рельсовых сталей, которые могут обеспечить повышение надежности рельсов, минимизировать количество случаев разрушения пути [1 – 4]. В частности, в отечественной металлургии в последние годы произошел переход на массовое производство рельсов из сталей, дополнительно легированных хромом [5], расширяется использование заэвтектоидных рельсовых сталей [6, 7].

Одним из важнейших показателей качества сталей ответственного назначения, к которым относятся и рельсовые стали, является минимальное количество неметаллических включений. Это подтверждается наличием в действующей нормативной документации на производство железнодорожных рельсов требований к допустимым размерам и концентрации включений определенного вида. Согласно действующего ГОСТ Р 51685 – 2013 размер наибольшего диаметра отдельных глобулярных включений не должен превышать 30 мкм при оценке по каждому образцу и 20 мкм при оценке усредненного диаметра.

Размер наибольшей длины строчечных глобулярных включений не должен превышать для рельсов специального назначения 353 мкм при оценке максимального размера по каждому образцу и 300 мкм при оценке усредненного максимального размера; для рельсов общего назначения 705 мкм при оценке максимального размера по каждому образцу и 500 мкм при оценке усредненного максимального размера. Суммарный коэффициент загрязненности рельсов строчечными глобулярными включениями и отдельными глобулярными включениями должен быть не более 30 мкм.

Неметаллические включения неизбежно присутствуют в стали независимо от ее химического состава и способа производства. При этом характер и степень влияния неметаллических включений на показатели качества стальных изделий определяется их составом, расположением, размерами и относительной концентрацией.

Состав и концентрация образующихся включений в наибольшей степени зависят от вида используемых

раскислителей и легирующих, технологических особенностей внепечной обработки и разливки стали. В рельсовой стали с целью снижения концентрации высокоглиноземистых включений в последние годы отказались от использования алюминия в качестве раскислителя и применяют ферросплавы с пониженным содержанием алюминия в виде остаточной примеси [8, 9]. В результате проведенной исследовательской работы выявлено, что увеличение продолжительности продувки инертным газом в сталеразливочном ковше приводит к уменьшению концентрации неметаллических включений [9]. В работе [10] показано влияние конструкции промежуточного ковша машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) на удаление неметаллических включений в процессе непрерывной разливки стали.

Расположение включений определяется временем их образования. По времени выделения в процессе кристаллизации стали включения подразделяют на докристаллизационные, кристаллизационные и посткристаллизационные. Наиболее сильное отрицательное влияние на пластичность стали оказывают кристаллизационные оксиды, поскольку имеют свойство концентрироваться по границам зерен. Влияние докристаллизационных (образующихся в жидкой стали) включений значительно менее выражено и даже существует мнение об их практически полном удалении из стали в процессе внепечной обработки и кристаллизации.

Следует констатировать, что в настоящее время среди исследователей отсутствует единое мнение о механизмах и степени влияния неметаллических включений различного происхождения, вида и формы на характеристики рельсов [11 – 18]. В частности, в работе [15] показано, что одним из наиболее значимых факторов возникновения дефектов в виде трещин в процессе эксплуатации рельсов являются включения глинозема, нитридов и карбидов титана, а также хрупкоразрушенные оксиды сложного состава; указанные включения в зоне их локализации создают опасные поля напряжений. Авторы работы [17] утверждают, что глобулярные включения (например, пластичные силикаты) являются самым благоприятным типом неметаллических включений, а в исследовании [18] приводятся данные о том, что глобулярные включения являются причиной воз-

никновения контактно усталостных дефектов рельсов и степень их влияния сопоставима со строчечными высокоглиноземистыми включениями. При этом следует отметить, что в большинстве работ не рассматривается вопрос распределения неметаллических включений по зонам непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) и готовых рельсов, также остается неосвещенным вопрос поведения включений в процессе горячей деформации. Поэтому указанная тематика исследования является актуальной. Следует отметить, что ранее авторским коллективом проведены исследования неметаллических включений по зонам НЛЗ рельсовых сталей марок Э76Ф, Э76ХФ [19, 20]. В настоящей работе представлены результаты исследований стали марки Э90ХАФ, применяемой в настоящее время для производства железнодорожных рельсов повышенной износостойкости и контактной выносливости.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования распределения неметаллических включений осуществляли по ГОСТ 1778 – 70 в образцах, вырезанных из трех зон (корковой, столбчатых кристаллов, центральной) НЛЗ. Схема вырезки образцов из разных зон представлена на рис. 1. Неметаллические включения в разных зонах НЛЗ исследовали в исходном состоянии и после высокотемпературного кручения. Метод высокотемпературного кручения является максимально приближенным испытанием к процессам обработки металлов давлением. По результатам проведения таких испытаний неметаллические включения более точно идентифицируются, поскольку в местах их залегания повышается вероятность разрыва основного металла.

Экспериментальные исследования проводили с использованием установки для испытаний на высокотемпературное кручение, оптической металлографии (микроскопы OLYMPUS – GX 51F и ЛабoМет-И1), рент-

генографии (рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0 с железным K_{α} -излучением), растровой электронной микроскопии (микроскоп «Philips SEM 515», оснащенный микроанализатором EDAX Genesis).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографически в корковой зоне НЛЗ стали марки 90ХАФ в исходном состоянии наблюдается незначительное количество оксидов точечных и нитридов алюминия (см. таблицу). При исследовании образцов стали из этой зоны после высокотемпературного кручения металлографически и с помощью растровой электронной микроскопии дополнительно выявлено наличие силикатов железа ($FeO \cdot SiO_2$), а также включения алюмосиликатов (рис. 2, а, б), что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 2, в).

При исследовании видов неметаллических включений в стали в исходном состоянии в зоне столбчатых кристаллов были идентифицированы силикаты недеформирующиеся и оксиды точечные (см. таблицу). В этой же зоне после высокотемпературного кручения с помощью растровой микроскопии, металлографического и рентгенофазового исследований выявлены дополнительно алюмосиликаты и силикаты железа (рис. 3).

Исследование центральной зоны НЛЗ рельсовой стали марки Э90ХАФ до пластической деформации выявило наличие сульфидов, силикатов недеформирующихся, оксидов точечных (см. таблицу).

При исследовании центральной зоны НЛЗ рельсовой стали марки Э90ХАФ после высокотемпературного кручения рентгенографическими методами (рис. 4) и с помощью растровой электронной микроскопии выявлены сульфиды марганца (MnS), силикаты марганца, алюминия и железа (рис. 5).

Обобщая полученные результаты, можно констатировать, что во всех зонах присутствуют оксидные включения, при этом их относительная концентрация незначительна (см. таблицу). Оксиды относятся к наиболее распространенным в стали неметаллическим

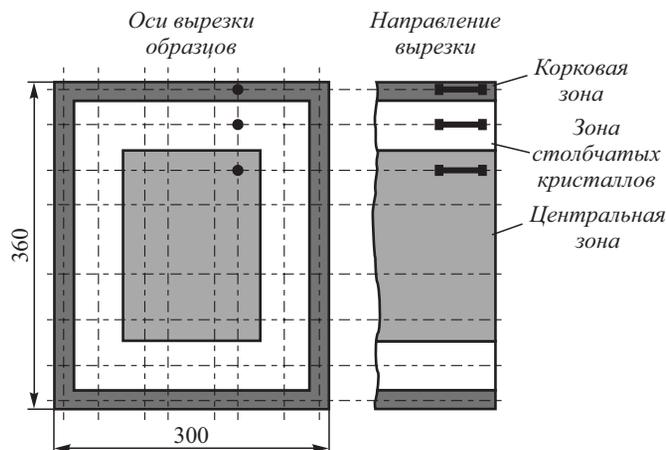


Рис. 1. Схема вырезки образцов из зон НЛЗ рельсовой стали

Fig. 1. Scheme of samples cutting out from the zones of rail steel CCB

Результаты исследований неметаллических включений по ГОСТ 1778 – 70 в разных зонах НЛЗ стали марки 90ХАФ

Results of studies of non-metallic inclusions in according to GOST 1778 – 70 in different zones of 90KhAF steel CCB

Зона НЛЗ	Вид неметаллических включений	Балл
Корковая	Оксиды точечные	1а
	Нитриды алюминия	1б
Столбчатых кристаллов	Силикаты недеформирующиеся	1а
	Оксиды точечные	2а
Центральная	Сульфиды	1а, 1б
	Силикаты недеформирующиеся	4б
	Оксиды точечные	1а

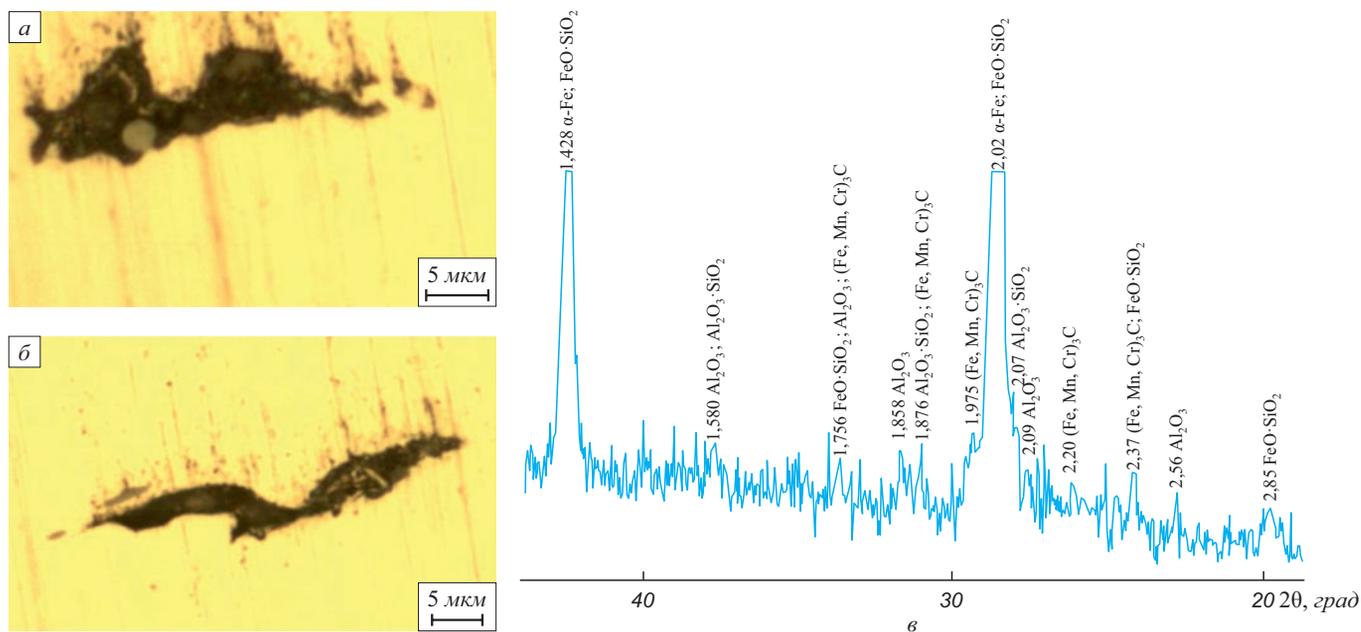


Рис. 2. Исследование неметаллических включений в корковой зоне НЛЗ стали марки Э90ХАФ: а – силикаты железа; б – алюмосиликаты; в – фрагмент дифрактограммы корковой зоны НЛЗ

Fig. 2. Study of non-metallic inclusions in the crustal zone of E90KhAF steel CCB: а – iron silicates; б – aluminosilicates; в – a fragment of diffractogram of CCB crustal zone

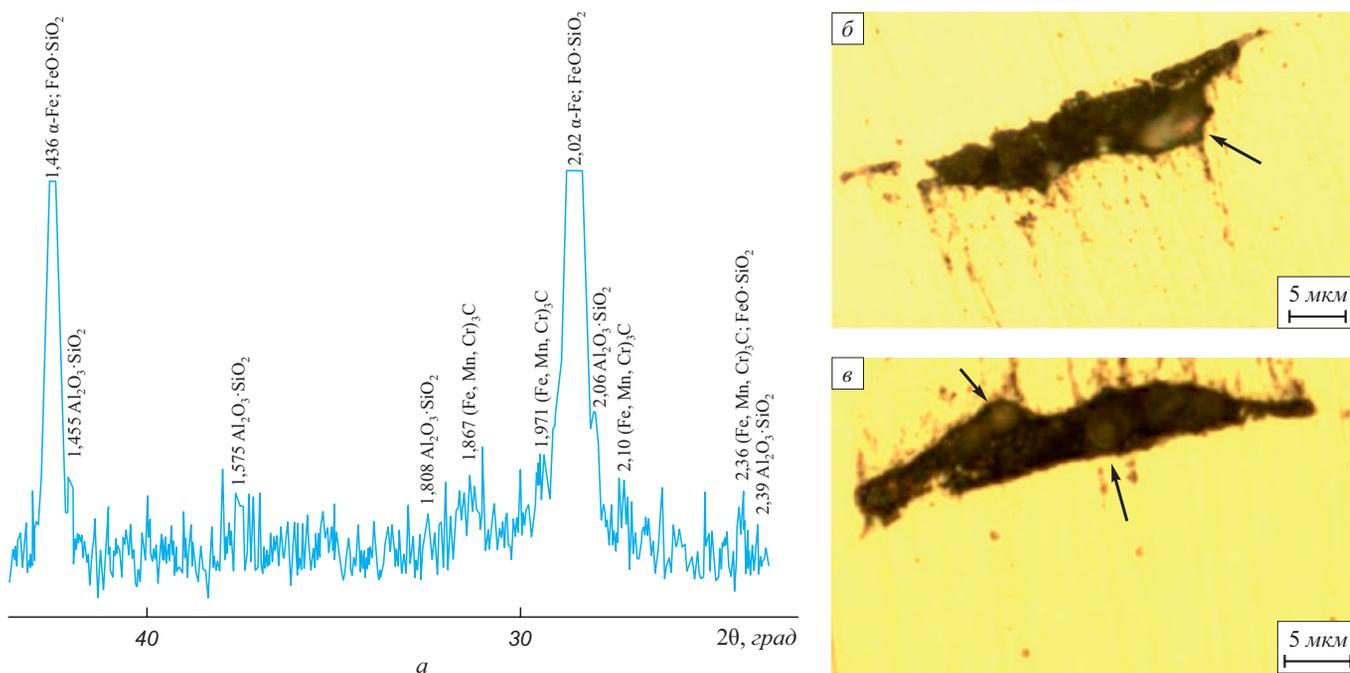


Рис. 3. Исследование неметаллических включений в зоне столбчатых кристаллов НЛЗ стали марки Э90ХАФ: а – фрагмент дифрактограммы зоны столбчатых кристаллов НЛЗ; б – алюмосиликаты; в – силикаты железа

Fig. 3. Study of non-metallic inclusions in the fringe crystals zone of E90KhAF steel CCB: а – a fragment of diffractogram of the CCB fringe crystals zone; б – aluminosilicates; в – iron silicates

ским включениям. При этом большая часть таких включений не выявляется при металлографическом исследовании из-за малых размеров (менее 2 мкм).

Выявлено, что во всех зонах НЛЗ стали Э90ХАФ присутствуют недеформирующиеся силикатные вклю-

чения в виде силикатов алюминия ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), силикатов железа ($FeO \cdot SiO_2$) и марганца ($MnO \cdot SiO_2$). Указанные включения при деформации в процессе прокатки выступают в роли концентраторов напряжений и значительно увеличивают риск появления внутренних де-

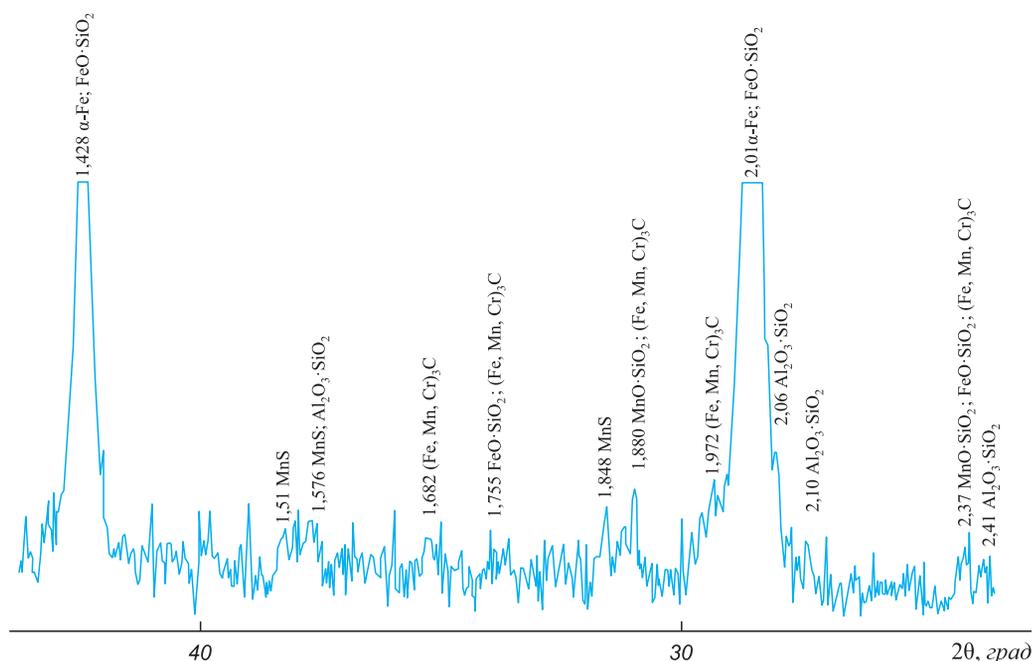


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы центральной зоны НЛЗ стали марки Э90ХАФ

Fig. 4. Fragment of diffractogram of the central zone of E90KhAF steel CCB

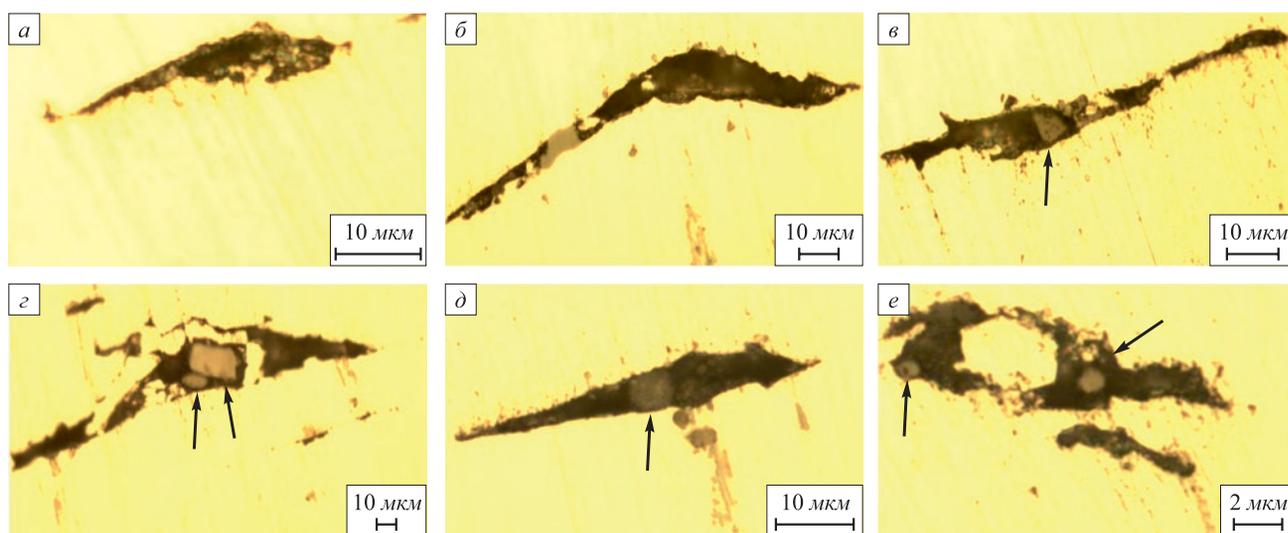


Рис. 5. Неметаллические включения в центральной зоне НЛЗ стали марки Э90ХАФ: а, б – сульфиды марганца; в, г – силикаты алюминия и марганца; д, е – силикаты железа

Fig. 5. Non-metallic inclusions in the central zone of E90KhAF steel CCB: а, б – manganese sulfides; в, г – silicates of aluminum and manganese; д, е – iron silicates

фектов в виде расслоений. Кроме того, поскольку перечисленные включения являются двухфазными (состоят из силиката и оксида или шпинели), то они проявляют неоднородную деформируемость. Силикатная фаза хорошо деформируется, вытягиваясь в направлении деформации (рис. 2, а, б), а корунд или шпинель находятся в силикатной матрице и не деформируются. Неоднородная деформируемость таких неметаллических включений усугубляет их вредное влияние на характеристики рельсовой продукции, так как обуславливает

появление дополнительных напряжений к имеющимся на межфазных границах включение – матрица деформационным и контактным напряжениям.

Также следует отметить, что полученные данные о повышении концентрации и размеров неметаллических включений от поверхности к центральной зоне непрерывнолитых заготовок согласуются с общепринятыми представлениями о механизмах формирования слитков в процессе кристаллизации: центральная зона затвердевает в последнюю очередь, что предопределяет

ет ее повышенную загрязненность неметаллическими включениями. При этом указанная закономерность наблюдается и для недеформирующихся силикатных включений. Такое распределение включений в объеме заготовок несколько снижает их негативное влияние на качество рельсов, поскольку в процессе прокатки более интенсивной деформации подвергаются приконтактные слои заготовок, а по мере приближения к осевой зоне заготовок интенсивность деформации снижается.

Определенный интерес представляют полученные данные о наличии в заготовках рельсовой стали включений нитридов алюминия и других глиноземистых включений с учетом того факта, что в соответствии с действующим стандартом (ГОСТ Р 51685 – 2013) допустимое содержание алюминия в стали ограничено пределом не более 0,004 %.

Выводы

Металлографическими и рентгенографическими исследованиями установлен состав и закономерности

распределения неметаллических включений по зонам кристаллизации непрерывнолитых заготовок рельсовой стали марки Э90ХАФ: выявлены неметаллические включения в виде оксидов точечных, нитридов алюминия, сульфидов марганца, силикатов недеформирующихся ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$, $MnO \cdot SiO_2$); определено, что концентрация и размеры неметаллических включений имеют тенденцию к увеличению от поверхности к центральной зоне непрерывнолитых заготовок, что согласуется с общепринятыми представлениями о механизмах формирования слитков в процессе кристаллизации.

Раскрыт механизм деформации двухфазных силикатных неметаллических включений и их влияния на качество рельсовой продукции. Неоднородная деформируемость сложных силикатных включений усугубляет их вредное влияние на качество рельсовой продукции, так как обуславливает появление дополнительных напряжений к имеющимся на межфазных границах включение – матрица деформационным и контактными напряжениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Смирнов Л.А., Дерябин А.А., Добужская А.Б. Повышение качества отечественных железнодорожных рельсов // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2005. № 6. С. 43–49.
- Черняк С.С. Проблемы повышения эксплуатационной стойкости стали. Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2007. 345 с.
- Sawley K., Kristan D. Development of bainitic rail steels with potential resistance to rolling contact fatigue // *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*. 2003. Vol. 26. No. 10. P. 1019–1029. <http://doi.org/10.1046/j.1460-2695.2003.00671.x>
- Самойлович Ю.А. Упрочнение железнодорожных рельсов путем изотермической закалки на нижний бейнит // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2013. № 8. С. 39–44.
- Farrigia D., Husain Z., Santisteban V., Kieber B. Research fund for coal and steel. PACROLP: the prediction and avoidance of cracking in long product hot rolling. Final report. European Commission, 2009. 149 p.
- Filippini S.A., Ammerling W.J. Further developments in wire rod and bar production using the 3-roll technology // *Iron and Steel Technology*. 2009. Vol. 6. No. 9. P. 38–44.
- Юрьев А.Б., Годик Л.А., Нугуманов Р.Ф., Козырев Н.А., Корнева Л.В. Производство и качество рельсов из стали марки Э90ХАФ // Известия вузов. Черная металлургия. 2009. № 8. С. 34–37.
- Jung I.-H., Decterev S.A., Pelton A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2004. Vol. 35. No. 3. P. 493–507. <http://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
- Козырев Н.А., Протопопов Е.В., Уманский А.А., Бойков Д.В. Совершенствование технологии раскисления и внепечной обработки рельсовой электростали с целью повышения качества рельсового проката // Известия вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 10. С. 721–727. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-721-727>
- Протопопов Е.В., Числавлев В.В., Темлянцев М.В., Головатенко А.В. Повышение эффективности рафинирования рельсовой стали в промежуточных ковшах МНЛЗ на основе рациональной организации гидродинамических процессов // Известия вузов.
- Smirnov L.A., Deryabin A.A., Dobuzhskaya A.B. Improving quality of domestic railway rails. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2005, no. 6, pp. 43–49. (In Russ.).
- Chernyak S.S. *Problems of Steel Service Life Increasing*. Irkutsk: IrSTU Publ., 2007, 345 p. (In Russ.).
- Sawley K., Kristan D. Development of bainitic rail steels with potential resistance to rolling contact fatigue. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*. 2003, vol. 26, no. 10, pp. 1019–1029. <http://doi.org/10.1046/j.1460-2695.2003.00671.x>
- Samoilovich Yu.A. Strengthening of railway rails by isothermal quenching on lower bainite. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2013, no. 8, pp. 39–44. (In Russ.).
- Farrigia D., Husain Z., Santisteban V., Kieber B. *Research fund for coal and steel. PACROLP: the prediction and avoidance of cracking in long product hot rolling. Final report*. European Commission, 2009, 149 p.
- Filippini S.A., Ammerling W.J. Further developments in wire rod and bar production using the 3-roll technology. *Iron and Steel Technology*. 2009, vol. 6, no. 9, pp. 38–44.
- Yur'ev A.B., Godik L.A., Nugumanov R.F., Kozыrev N.A., Korneva L.V. Production and quality of 90KhAF steel rail. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 8, pp. 34–37. (In Russ.).
- Jung I.-H., Decterev S.A., Pelton A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2004, vol. 35, no. 3, pp. 493–507. <http://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
- Kozыrev N.A., Protopopov E.V., Umanskiy A.A., Boikov D.V. Improved deoxidation technologies and secondary treatment of rail electric steel in order to improve the quality of railway rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 10, pp. 721–727. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-721-727>
- Protopopov E.V., Chislavlev V.V., Temlyantsev M.V., Golovatenko A.V. Increasing efficiency of rail steel refining in CCM tundish based on rational organization of hydrodynamic processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 5,

- Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 5. С. 298–304. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-298-304>
11. Zhang H., Liu C., Lin Q., Wang B., Liu X., Fang Q. Formation of plastic inclusions in U71Mn high-speed heavy-rail steel refined by CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO slag // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2019. Vol. 50. No. 1. P. 459–470. <http://doi.org/10.1007/s11663-018-1451-0>
 12. Kalisz D., Gerasin S., Bobrowski P., Zak P.L., Skowronek T. Computer simulation of microsegregation of sulphur and manganese and formation of MnS inclusions while casting rail steel // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016. Vol. 61. No. 4. P. 1939–1944. <http://doi.org/10.1515/amm-2016-0312>
 13. Zhao K.-w., Zeng J.-h., Wang X.-h. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2009. Vol. 16. No. 3. P. 20–26. [http://doi.org/10.1016/S1006-706X\(09\)60038-8](http://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60038-8)
 14. Garber A.K., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Shibaev S.S., Kushnarev A.V., Petrenko Y.P. Analysis of various versions of the deoxidation of rail steel at OAO NTMK // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009. Vol. 2009. No. 7. P. 581–586. <http://doi.org/10.1134/s0036029509070064>
 15. Dhua S.K., Ray A., Sen S.K., Prasad M.S., Mishra K.B., Jha S. Influence of nonmetallic inclusion characteristics on the mechanical properties of rail steel // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2000. Vol. 9. No. 6. P. 700–709. <http://doi.org/10.1361/105994900770345584>
 16. Hullen P. van, Ammerling J. Targets, implementation and operating results of the modernization project of a bar mill for engineering steel. *Proceedings of the 3rd European Rolling Conference METEC Congress 2003*. Düsseldorf. 16–20 June 2003. Düsseldorf. 2003. P. 171–176.
 17. Могильный В.В. Влияние кальция на загрязненность и морфологию неметаллических включений в рельсовой стали. В кн.: Неметаллические включения в рельсовой стали. Сборник научных трудов по материалам I Всероссийского научно-технического семинара. Екатеринбург: Уральский институт металлов, 2005. С. 59–64.
 18. Павлов В.В., Корнева Л.В., Полевой Е.В., Волков К.В. Оценка склонности рельсов к образованию контактно-усталостных дефектов. В кн.: Улучшение качества и условий эксплуатации рельсов и рельсовых креплений. Сборник научных докладов по материалам заседания некоммерческого партнерства «Рельсовая комиссия», Московская обл., 23–25 октября 2012 г. Екатеринбург: Уральский институт металлов, 2013. С. 106–112.
 19. Симачев А.С., Темлянцева М.В., Осолкова Т.Н., Перетьяко В.Н., Базайкин В.И. Исследование высокотемпературной пластичности зон кристаллизации непрерывнолитых заготовок рельсовой стали Э76Ф // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. Т. 57. № 10. С. 33–37.
 20. Симачев А.С., Осолкова Т.Н., Темлянцева М.В. Влияние неметаллических включений рельсовой стали на высокотемпературную пластичность // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 2. С. 134–137. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-2-134-137>
 - pp. 298–304. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-298-304>
 11. Zhang H., Liu C., Lin Q., Wang B., Liu X., Fang Q. Formation of plastic inclusions in U71Mn high-speed heavy-rail steel refined by CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO slag. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2019, vol. 50, no. 1, pp. 459–470. <http://doi.org/10.1007/s11663-018-1451-0>
 12. Kalisz D., Gerasin S., Bobrowski P., Zak P.L., Skowronek T. Computer simulation of microsegregation of sulphur and manganese and formation of MnS inclusions while casting rail steel. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016, vol. 61, no. 4, pp. 1939–1944. <http://doi.org/10.1515/amm-2016-0312>
 13. Zhao K.-w., Zeng J.-h., Wang X.-h. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2009, vol. 16, no. 3, pp. 20–26. [http://doi.org/10.1016/S1006-706X\(09\)60038-8](http://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60038-8)
 14. Garber A.K., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V., Shibaev S.S., Kushnarev A.V., Petrenko Y.P. Analysis of various versions of the deoxidation of rail steel at OAO NTMK. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, vol. 2009, no. 7, pp. 581–586. <http://doi.org/10.1134/s0036029509070064>
 15. Dhua S.K., Ray A., Sen S.K., Prasad M.S., Mishra K.B., Jha S. Influence of nonmetallic inclusion characteristics on the mechanical properties of rail steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2000, vol. 9, no. 6, pp. 700–709. <http://doi.org/10.1361/105994900770345584>
 16. Hullen P. van, Ammerling J. Targets, implementation and operating results of the modernization project of a bar mill for engineering steel. *Proceedings of the 3rd European Rolling Conference METEC Congress 2003, Düsseldorf, 16–20 June 2003*. Düsseldorf, 2003, pp. 171–176.
 17. Mogil'nyi V.V. Influence of calcium on contamination and morphology of nonmetallic inclusions in rail steel. In: *Nonmetallic Inclusions in Rail Steel. Collection of Materials of the 1st All-Russian Scientific and Technical Seminar*. Yekaterinburg: Ural Institute of Metals, 2005, pp. 59–64. (In Russ.).
 18. Pavlov V.V., Korneva L.V., Polevoi E.V., Volkov K.V. Assessment of the tendency of rails to form contact fatigue defects. In: *Improving Quality and Operating Conditions of Rails and Rail Fasteners. Collection of Scientific Reports from the Meeting of "Rail Commission" Non-Commercial Partnership, Moscow region, October 23–25, 2012*. Yekaterinburg: Ural Institute of Metals, 2013, pp. 106–112. (In Russ.).
 19. Simachev A.S., Temlyantsev M.V., Oskolkova T.N., Peretyat'ko V.N., Bazaikin V.I. Research of high-temperature plasticity of crystallization zones in continuously cast ingots of rail steel EH76F. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 10, pp. 33–37. (In Russ.).
 20. Simachev A.S., Oskolkova T.N., Temlyantsev M.V. Influence of nonmetallic inclusions in rail steel on its high-temperature plasticity. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 2, pp. 134–137. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-2-134-137>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Арте́м Серге́евич Сима́чев, к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК», Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

Та́тьяна Николаевна Осолко́ва, д.т.н., профессор кафедры «Обработка металлов давлением и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК», Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-1310-1284

E-mail: oskolkova@kuz.ru

Artem S. Simachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metal Forming and Metal Science. "EVRAZ ZSMK", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

Tat'yana N. Oskolkova, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair "Metal Forming and Metal Science. "EVRAZ ZSMK", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0003-1310-1284

E-mail: oskolkova@kuz.ru

Александр Александрович Уманский, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-4403-9006

E-mail: umanskii@bk.ru

Aleksandr A. Umanskii, *Cand. Sci. (Eng.)*, Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0003-4403-9006

E-mail: umanskii@bk.ru

Алексей Валерьевич Головатенко, к.т.н., технический директор, АО «ЕВРАЗ – Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»

E-mail: Aleksey.Golovatenko@evraz.com

Aleksei V. Golovatenko, *Cand. Sci. (Eng.)*, Technical Director, JSC “EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant”

E-mail: Aleksey.Golovatenko@evraz.com

Поступила в редакцию 02.06.2020

После доработки 26.08.2020

Принята к публикации 26.10.2020

Received 02.06.2020

Revised 26.08.2020

Accepted 26.10.2020



УДК 621.746+621.771

DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-143-148



РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМОУПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В БОЙКАХ С БУРТАМИ УСТАНОВКИ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТАЛЬНЫХ СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК. СООБЩЕНИЕ 2

О. С. Лехов¹, А. В. Михалев²¹ Российский государственный профессионально-педагогический университет (Россия, 620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11)² ОАО «Уральский трубный завод» (Россия, 623107, Свердловская обл., Первоуральск, ул. Сакко и Ванцетти, 28)

Аннотация. Описаны постановка задачи и граничные условия для расчета осевых термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении трех стальных сортовых заготовок. Представлена схема расчетов для определения по известному температурному полю термоупругих напряжений в бойках с буртами с использованием пакета ANSYS. Результаты расчета термоупругих напряжений в калиброванных бойках выполнены в четырех сечениях бойка с буртами. При этом в каждом сечении результаты расчета приведены для четырех характерных линий и семи точек. Осевые термоупругие напряжения для семи характерных точек каждого сечения приведены для контактной поверхности бойка с буртами и приконтактного слоя на глубине 5 мм от контактной поверхности. Определено напряженное состояние калиброванного бойка в середине впадины между средними буртами и установлены закономерности распределения осевых и эквивалентных напряжений по толщине, длине и ширине бойка при обжатии сляба и на холостом ходу. Представлены результаты расчета термоупругих напряжений в вершине среднего бурта калиброванного бойка на контактной поверхности и в приконтактном слое при обжатии сляба и на холостом ходу. Приведены графики распределения термоупругих напряжений вдоль линии, проходящей через вершину бурта. Показаны зоны сжимающих и растягивающих термоупругих напряжений при обжатии сляба и на холостом ходу. Определен характер напряженного состояния в основании крайнего бурта при получении трех стальных сортовых заготовок на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

Ключевые слова: установка, непрерывное литье, деформация, калиброванный боек, бурт, сортовая заготовка, температура, конечный элемент, термоупругое напряжение

Для цитирования: Лехов О.С., Михалев А.В. Расчет температуры и термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформирования при получении стальных сортовых заготовок. Сообщение 2 // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 143–148. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-143-148>

CALCULATION OF TEMPERATURE AND THERMOELASTIC STRESSES IN BACKUPS WITH COLLARS OF THE UNIT OF COMBINED CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION IN STEEL BILLETS PRODUCTION. REPORT 2

O. S. Lekhov¹, A. V. Mikhalev²¹ Russian State Professional Pedagogical University (11 Mashinostroitelei str., Yekaterinburg 620012, Russian Federation)² JSC “Ural Pipe Plant” (28 Sakko i Vantsetti str., Pervoural’sk, Sverdlovsk Region 623107, Russian Federation)

Abstract. The problem statement and boundary conditions for calculation of axial thermoelastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation are provided for production of three steel billets. The scheme of calculations for determination of thermoelastic stresses in backups with collars in known temperature field was stated using ANSYS software. The results of calculation of thermoelastic stresses in shaped dies were performed in four sections of a backup with collars. In each section, calculation results are given for four typical lines and seven points. Values of axial thermoelastic stresses for seven typical points of each section are given for the contact surface of a backup with collars and the contact layer at a depth of 5 mm from the contact surface. The stress state of a shaped backup in the middle of depression between the middle collars was determined and the regularities of distribution of axial and equivalent stresses over the thickness, length and width of a backup were established during slab compression and at idle. The results of calculation of thermoelastic stresses in the top of the middle collar of a shaped backup on the contact surface and in the contact

layer during slab compression and at idle are presented. Graphs of thermoelastic stresses distribution along the line passing through the top of a collar are given, which show the zones of compressive and tensile thermoelastic stresses during slab compression and at idle. The character of the stress state in the base of extreme collar was determined for production of three steel billets in the unit of combined process of continuous casting and deformation.

Keywords: unit, continuous casting, deformation, shaped die, collar, billet, temperature, finite element, thermoelastic stress

For citation: Lekhov O.S., Mikhalev A.V. Calculation of temperature and thermoelastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation in steel billets production. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 143–148. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-143-148>

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] представлены результаты расчета температуры бойков с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении трех стальных сортовых заготовок.

Для рассчитанных полей температур необходимо определить осевые термоупругие (SX , SY , SZ) и эквивалентные ($SEQV$) напряжения, возникающие в калиброванных бойках при обжатии сляба и охлаждении их водой во время холостого хода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Материал бойка – сталь марки 4Х4ВМФС. В силу симметрии для расчета термоупругих напряжений принята половина бойка [1]. Кроме температурной нагрузки на боек приложены также кинематические граничные условия:

- на поверхности XY задано отсутствие перемещения в направлении оси Z , что обусловлено симметрией расчетной модели [1];

- на задней поверхности бойка, контактирующей с суппортом, задано отсутствие перемещений по всем направлениям.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Поскольку температурное поле бойка известно, то разрешающие уравнения [2 – 9] позволяют найти температурные перемещения во всех узлах конечно-элементного разбиения, а затем определить температурные деформации и термоупругие напряжения. Представленная схема выполнения расчетов

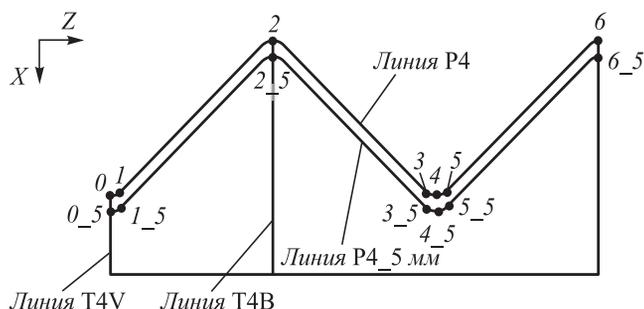


Рис. 1. Положение линий в сечении 4

Fig. 1. Position of lines in section 4

методом конечных элементов реализована в пакете ANSYS [10 – 20].

Результаты расчета термоупругих напряжений в бойках приведены в четырех сечениях [1]. При этом в каждом сечении результаты расчета приведены для четырех характерных линий и точек (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета осевых и эквивалентных термоупругих напряжений от воздействия на боек теплового потока и охлаждения водой в характерных точках линии Р4 приведены в табл. 1.

Конкретные значения напряжений для семи точек сечения 4 (точки 0 – 6) на контактной поверхности бойка представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения напряжений в середине впадины между средними буртами (точки 0 и 0_5), в вершине среднего бурта (точки 2 и 2_5).

Представленные результаты характеризуют распределение осевых и эквивалентных термоупругих напря-

Т а б л и ц а 1

Осевые и эквивалентные напряжения в точках линии Р4 от воздействия на боек теплового потока (ТР) и охлаждения водой (ОХЛ)

Table 1. Axial and equivalent stresses at the points of the P4 line from the impact of the heat flow (HF) and water cooling (WC) on a backup

Точка	Напряжение, МПа,			
	в конце паузы (ОХЛ)		в конце контакта (ТР)	
	SX	SY	SZ	$SEQV$
0	-18/-37	-128/-593	-488/-968	427/813
1	-69/-150	-115/-576	-413/-849	408/808
2	-3/13	128/-243	69/-242	118/262
3	-46/-128	-75/-536	-267/-706	282/688
4	-10/-29	-73/-538	-266/-744	247/643
5	-29/-108	-56/-513	-183/-610	195/604
6	1/-7	91/-257	0/-4	93/257
Максимум	-23/-46	-130/-594	-493/-976	432/820

П р и м е ч а н и е. На рисунках и в таблицах напряжения, возникающие в конце паузы (на холостом ходу), обозначены «ОХЛ», а в конце контакта (обжатия) – «ТР»

Т а б л и ц а 2

Осевые и эквивалентные напряжения в точках линий T1V – T4V и T1B – T4B от воздействия на боек теплового потока (ТР) и охлаждения водой (ОХЛ)

Table 2. Axial and equivalent stresses at the points of the T1V – T4V and T1B – T4B lines from the impact of heat flow (HF) and water cooling (WC) on a backup

Точка	Напряжение, МПа, в конце паузы (ОХЛ)/ в конце контакта (ТР)			
	<i>SX</i>	<i>SY</i>	<i>SZ</i>	<i>SEQV</i>
	на линии T1V			
0	0/0	-106/-582	-154/-629	137/607
0_5	1/1	-205/-186	-247/-230	230/213
на линии T2V				
0	0/0	-144/-619	-173/-640	160/630
0_5	-3/-2	-241/-225	-272/-252	255/238
на линии T3V				
0	0/0	-95/-565	-224/-665	195/621
0_5	-39/-43	-189/-172	-279/-258	210/188
на линии T4V				
0	-18/-37	-128/-593	-488/-968	427/813
0_5	-106/-147	-148/-139	-233/-210	121/84
на линии T1B				
2	-12/-31	-102/-530	85/-260	168/507
2_5	-44/46	-245/-184	-79/-53	214/235
на линии T2B				
2	-9/-28	-75/-503	85/-261	143/482
2_5	-50/39	-228/-168	-23/1	209/215
на линии T3B				
2	5/-14	103/-322	83/-260	104/326
2_5	-35/54	-83/-12	-17/4	59/60
на линии T4B				
2	-3/13	128/-243	69/-242	118/262
2_5	-46/62	-30/53	-20/13	26/47

жений как по толщине, так и по высоте и ширине бойка при обжатии сляба и на холостом ходу.

Рассмотрим сначала напряженное состояние в середине впадины между средними буртами по толщине и высоте бойка (табл. 2). Середина впадины между средними буртами находится в плоскости *XU* при *Z* = 0 (рис. 1, плоскость симметрии).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в середине впадины между буртами в зоне контакта бойка с заготовкой от воздействия температурной нагрузки в приконтактном слое бойка возникают сжимающие напряжения, имеющие максимальные значения на поверхности контакта (табл. 2). Максимальные тер-

моупругие напряжения возникают вдоль оси *Z* и достигают величины –968 МПа в сечении 4 по линии T4V (табл. 2). Затем сжимающие напряжения по толщине бойка уменьшаются и достигают минимальных значений на глубине 5 мм приконтактного слоя (табл. 2). Максимальные напряжения в направлении оси *Z* на глубине 5 мм не превышают величины –258 МПа. Эквивалентные напряжения на контактной поверхности бойка изменяются в середине впадины между буртами в диапазоне 607 – 813 МПа, а на глубине 5 мм – в диапазоне 84 – 238 МПа.

Рассмотрим напряженное состояние в вершине среднего бурта (табл. 2, рис. 1). Представленные результаты свидетельствуют о том, что в вершине среднего бурта в зоне контакта бойка со слябом от воздействия температурной нагрузки на поверхности контакта и в приконтактном слое бойка возникают сжимающие напряжения (табл. 2, рис. 1). Максимальные термоупругие напряжения возникают вдоль оси *Y* и достигают величины –530 МПа в сечении 1 по линии T1B (табл. 2). Затем сжимающие напряжения по толщине снижаются (как и для зоны впадины между буртами). При этом напряжения по оси *X* на глубине 5 мм от контактного слоя из сжимающих напряжений переходят в растягивающие (для линий T1B, T2B и T3B). Для линии T4B напряжения по оси *X* являются растягивающими как на поверхности контакта, так и на глубине 5 мм. Однако уровень этих растягивающих напряжений невелик и не превышает 62 МПа. Напряжения по оси *Y*, как и напряжения по оси *X*, из сжимающих напряжений переходят в растягивающие, но только для линии T4B. Представленные результаты свидетельствуют о том, что низ бойка в вершине среднего бурта на глубине 5 мм от воздействия температуры при рабочем ходе находится в условиях всестороннего растяжения, однако уровень этих напряжений в направлении оси *X* не превышает 62 МПа (табл. 2, линия T4B). Контактная же поверхность среднего бурта находится в условиях всестороннего сжатия, за исключением зоны перехода бойка в калибрующий участок. Эквивалентные напряжения на контактной поверхности бойка изменяются в вершине бурта в диапазоне 262 – 507 МПа, а на глубине 5 мм – в диапазоне 47 – 235 МПа.

Рассмотрим распределение осевых напряжений в приконтактном слое в вершине среднего бурта при охлаждении бойка водой на холостом ходу (табл. 2, рис. 2).

Напряженное состояние приконтактного слоя в вершине среднего бурта характеризуется наличием как сжимающих, так и растягивающих напряжений. Максимальными являются напряжения по осям *Y* и *Z*. При этом на контактной поверхности уровень сжимающих напряжений находится в диапазоне –75 ÷ 102 МПа, а растягивающих напряжений –69 ÷ 128 МПа. Особенностью напряженного состояния является то, что контактная поверхность с сечения 3 и до калибрующего участка находится в условиях всестороннего растяже-

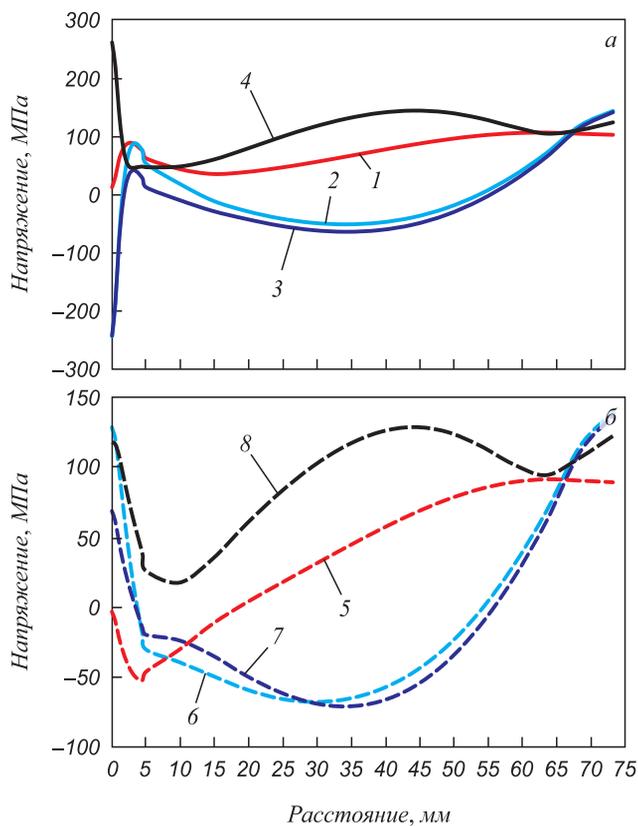


Рис. 2. Характер температурных напряжений вдоль линии T4B от воздействия на боек теплового потока (TP) (а) и охлаждения водой (ОХЛ) (б):
 1 – SX_TP_T4B; 2 – SY_TP_T4B; 3 – SZ_TP_T4B;
 4 – SEQV_TP_T4B;
 5 – SX_OXЛ_T4B; 6 – SY_OXЛ_T4B; 7 – SZ_OXЛ_T4B;
 8 – SEQV_OXЛ_T4B

Fig. 2. Nature of temperature stresses along the T4B line from the heat flow (HF) (a) and water cooling (WC) (б) impact on a backup :
 1 – SX_HF_T4B; 2 – SY_HF_T4B; 3 – SZ_HF_T4B;
 4 – SEQV_HF_T4B;
 5 – SX_WC_T4B; 6 – SY_WC_T4B; 7 – SZ_WC_T4B;
 8 – SEQV_WC_T4B

ния, а от сечения 3 до зоны начала очага деформации имеет растягивающие напряжения по оси Z. На глубине 5 мм все осевые напряжения являются сжимающими и не превышают 245 МПа.

На рис. 3 представлен график распределения термоупругих напряжений вдоль линии NB – KB, которая проходит по вершине разделяющего бурта при обжатии сляба.

Термоупругие напряжения при обжатии сляба в направлении осей Y и Z сжимающие, достигают наибольших величин –530 и –261 МПа (рис. 3).

На рис. 4 показаны закономерности распределения осевых термоупругих напряжений по линии RN – RK, которая расположена в основании крайнего бурта при обжатии сляба и на холостом ходу. При обжатии сляба все осевые термоупругие напряжения сжимающие и достигают в направлении оси Z наибольшей величины 610 МПа в сечении 4.

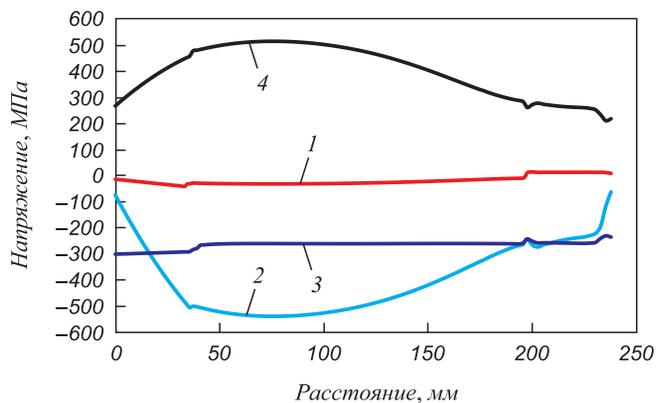


Рис. 3. Характер термоупругих напряжений вдоль линии NB – KB от воздействия на боек теплового потока (TP):
 1 – SX_TP_NB – KB; 2 – SY_TP_NB – KB;
 3 – SZ_TP_NB – KB; 4 – SEQV_TP_NB – KB

Fig. 3. Nature of thermoelastic stresses along the NB – KB line from the impact of heat flow (HF) on a backup :
 1 – SX_HF_NB – KB; 2 – SY_HF_NB – KB;
 3 – SZ_HF_NB – KB; 4 – SEQV_HF_NB – KB

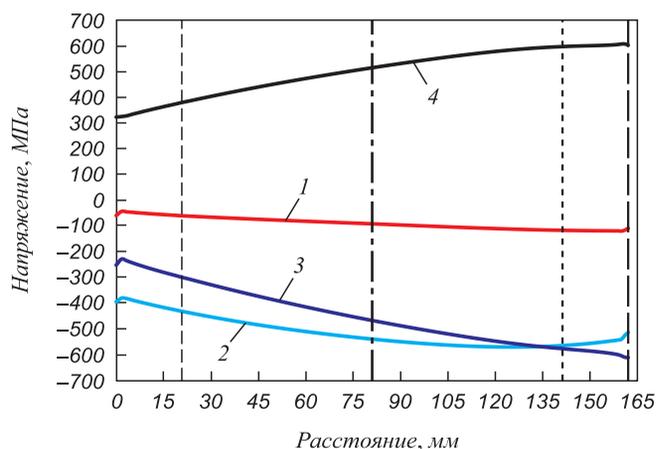


Рис. 4. Характер термоупругих напряжений вдоль линии RN – RK от воздействия на боек теплового потока (TP):
 1 – SX_TP_RN – RK; 2 – SY_TP_RN – RK;
 3 – SZ_TP_RN – RK; 4 – SEQV_TP_RN – RK
 ---- сечение 1; ---- сечение 2; ---- сечение 3; ---- сечение 4

Fig. 4. Nature of thermoelastic stresses along the RN – RK line from the impact of heat flow (HF) on a backup:
 1 – SX_HF_RN – RK; 2 – SY_HF_RN – RK;
 3 – SZ_HF_RN – RK; 4 – SEQV_HF_RN – RK
 ---- section 1; ---- section 2; ---- section 3; ---- section 4

Выводы

Поставлена и решена в объемной постановке задача определения термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении трех стальных заготовок. Установлены закономерности распределения осевых и эквивалентных термоупругих напряжений на контактной поверхности и в приконтактном слое калиброванного бойка установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Лехов О.С., Михалев А.В. Расчет температуры и термоупругих напряжений в бойках с буртами установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформирования при получении стальных сортовых заготовок. Сообщение 1 // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. № 11-12. С. 960–964. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-960-964>
2. Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Напряжения в системе бойки – полоса при получении листов из стали на установке непрерывного литья и деформации. Екатеринбург: изд. УМЦ УПИ, 2018. 125 с.
3. Хлопонин В.Н., Косырева М.В., Косяк А.С. Влияние системы охлаждения на тепловые условия работы поверхностного слоя вальки. В кн.: Труды МИСиС. Вып. 100. М.: изд. МИСиС, 1977. С. 90–93.
4. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1976. 349 с.
5. Лехов О.С. Исследование напряженно-деформированного состояния системы вальки – полоса при прокатке широкополочной балки в клетях универсально-балочного стана. Сообщение 2 // Известия вузов. Черная металлургия. 2014. № 12. С. 15–19.
6. Технологические процессы в машиностроении. Ч. II. Обработка металлов давлением и сварочное производство / В.С. Кушнер, А.С. Верещака, А.Г. Схиртладзе, Д.А. Негров. Омск: изд. ОмГТУ, 2005. 200 с.
7. Буланов Л.В., Карлинский С.Е., Волегова В.Е. Долговечность роликов МНЛЗ при наружном и внутреннем охлаждении. В кн.: Надежность крупных машин. Сб. науч. тр. НИИтяжмаш. Свердловск: изд. НИИтяжмаш, 1990. С. 126–132.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
9. Singh V., Das S.K. Thermo-fluid mathematical modeling of steel slab casters: Progress in 21st century // ISIJ International. 2016. Vol. 56. No. 9. P. 1509–1518. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-620>
10. ANSYS. Structural Analysis Guide. Rel. 15.0.
11. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. – In: Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technology Conference, Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982. New York, 1982. P. 264–270.
12. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling // Steel Research International. 2011. Vol. 82. No. 10. P. 1240–1247. <http://doi.org/10.1002/srin.201100078>
13. Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. Metal Forming and Finite Element Method. New York: Oxford University Press, 1989. 377 p.
14. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in tubes under tension // Journal of Materials Processing Technology. 2010. Vol. 210. No. 2. P. 336–362. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.09.024>
15. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form // Applied Mathematical Modelling. 2013. Vol. 37. No. 10-13. P. 6918–6928. <http://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026>
16. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication // High Performance Computing for Computational Science – VECPAR 2012. Berlin, Heidelberg: Springer. 2013. P. 128–139.
17. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis // Journal of Materials Processing Technology. 1997. Vol. 72. No. 1. P. 32–41. [http://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00126-X](http://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00126-X)
18. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs // Tetsu-to-Hagane. 1977. Vol. 63. No. 8. P. 1297–1304. http://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1297
1. Lekhov O.S., Mikhalev A.V. Calculation of temperature and thermoelastic stresses in backups with collars of the unit of combined continuous casting and deformation in steel billets production. Report 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, no. 11-12, pp. 960–964. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-960-964>
2. Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. *Stresses in the Striker – Strip System when Making Steel Sheets at Continuous Casting and Deformation Plant*. Yekaterinburg: izd. UMTs UPI, 2018, 125 p. (In Russ.).
3. Khloponin V.N., Kosyryeva M.V., Kosyak A.S. Influence of cooling system on thermal conditions of roller surface work. In: *MISiS proceedings. Issue 100*. Moscow: NUST “MISIS”, 1977, pp. 90–93. (In Russ.).
4. Boley Bruno A., Weiner Jerome H. *Theory of Thermal Stresses*. New York: John Wiley & Sons, 1960. (Russ. ed.: Boley B., Weiner J. *Teoriya temperaturnykh napryazhenii*. Moscow: Mir, 1964, 517 p.).
5. Lekhov O.S. Study of stress-strain state of rolls-band system at rolling of broad-flanged beam in stands of universal beam mill. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 12, pp. 15–19. (In Russ.).
6. Kushner V.S., Vereshchaka A.S., Skhirtladze A.G., Negrov D.A. *Technological Processes in Mechanical Engineering. Part II. Metal Forming and Welding*. Omsk: Izd-vo OmSTU, 2005, 200 p. (In Russ.).
7. Bulanov L.V., Karlinskii S.E., Volegova V.E. Durability of CCM rolls with external and internal cooling. In: *Reliability of Large Machines. Collection of Papers of NIITyazhmash*. Sverdlovsk: izd. NIITyazhmash, 1990, pp. 126–132. (In Russ.).
8. Lykov A.V. *Theory of Heat Conduction*. Moscow: Vysshaya shkola, 1967, 600 p. (In Russ.).
9. Singh V., Das S.K. Thermo-fluid mathematical modeling of steel slab casters: Progress in 21st century. *ISIJ International*. 2016, vol. 56, no. 9, pp. 1509–1518. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-620>
10. ANSYS. *Structural Analysis Guide*. Rel. 15.0.
11. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: *Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technology Conference, Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982*. New York, 1982, pp. 264–270.
12. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling. *Steel Research International*. 2011, vol. 82, no. 10, pp. 1240–1247. <http://doi.org/10.1002/srin.201100078>
13. Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. *Metal Forming and Finite Element Method*. New York: Oxford University Press, 1989, 377 p.
14. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in tubes under tension. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010, vol. 210, no. 2, pp. 336–362. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.09.024>
15. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form. *Applied Mathematical Modelling*. 2013, vol. 37, no. 10-13, pp. 6918–6928. <http://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026>
16. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication. *High Performance Computing for Computational Science – VECPAR 2012*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, pp. 128–139.
17. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, vol. 72, no. 1 pp. 32–41. [http://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00126-X](http://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00126-X)
18. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1977, vol. 63, no. 8, pp. 1297–1304. http://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1297

- | | |
|--|---|
| <p>19. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. <i>Mechanics of Sheet Metal Forming</i>. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd., 2002. 228 p.</p> <p>20. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs // <i>Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan</i>. 1978. Vol. 18. No. 8. P. 510–518. http://doi.org/10.2355/isijinternational1966.18.510</p> | <p>19. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. <i>Mechanics of Sheet Metal Forming</i>. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd., 2002, 228 p.</p> <p>20. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs. <i>Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan</i>. 1978, vol. 18, no. 8, pp. 510–518. http://doi.org/10.2355/isijinternational1966.18.510</p> |
|--|---|

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Олег Степанович Лехов, д.т.н., профессор кафедры инжиниринга и профессионального обучения в машиностроении и металлургии, Российский государственный профессионально-педагогический университет

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

Александр Викторович Михалев, к.т.н., управляющий директор, ОАО «Уральский трубный завод»

E-mail: mialex@trubprom.com

Oleg S. Lekhov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Engineering and Vocational Training in Machinery and Metallurgy, Russian State Professional Pedagogical University

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

Aleksandr V. Mikhalev, Cand. Sci. (Eng.), Managing Director, JSC “Ural Pipe Plant”

E-mail: mialex@trubprom.com

Поступила в редакцию 16.12.2019

После доработки 14.02.2020

Принята к публикации 25.02.2020

Received 16.12.2019

Revised 14.02.2020

Accepted 25.02.2020



УДК 546.271
DOI 10.17073/0368-0797-2021-2-149-164



ДИБОРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. Часть 1. ДИБОРИДЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Н. Ю. Черкасова¹, Т. С. Гудыма¹,
О. В. Нецкина^{2,3}, Т. М. Крутская⁴

¹ Новосибирский государственный технический университет (Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5)

³ Новосибирский государственный университет (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2)

⁴ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (НГАСУ) (Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения диборидов титана и ванадия. Эти дибориды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Вследствие этого они характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности. Твердость их сравнительно велика. Дибориды титана и ванадия проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам эти дибориды нашли применение в современной технике. Так они используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий на стальные изделия. Также возможно использование диборида ванадия в качестве катализатора в органическом синтезе и анода в возобновляемых электрохимических источниках тока. Перспективной является керамика B_4C-TiB_2 и B_4C-VB_2 , позволяющая получать изделия на основе карбида бора с высокими эксплуатационными характеристиками, в частности с повышенной трещиностойкостью. Такую композитную керамику получают способами горячего прессования, электронно-лучевого плазменного спекания и безнапорного спекания. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности. Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов. Основными методами их получения являются: синтез из простых веществ (металлы и бор); боротермическое восстановление оксидов; карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металлов и бора углеродом; металлотермическое восстановление смесей оксидов металлов и бора; карбидоборное восстановление. Также для получения нанопорошков диборидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из парогазовой фазы). Дана характеристика каждому из этих методов.

Ключевые слова: диборид титана, диборид ванадия, тугоплавкие бескислородные соединения, керамика, свойства, области применения, методы получения

Финансирование. Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нецкина О.В., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С. 149–164. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164>

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 1. TITANIUM AND VANADIUM DIBORIDES

Yu. L. Krutskii¹, N. Yu. Cherkasova¹, T. S. Gudyma¹,
O. V. Netskina^{2,3}, T. M. Krutskaya⁴

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marks ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (5 Lavrent'eva ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

³ Novosibirsk State University (2 Pirogova str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

⁴ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113 Leningradskaya str., Novosibirsk 630008, Russian Federation)

Abstract. The properties, applications and methods for producing titanium and vanadium diborides are considered. These diborides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively

high. Titanium and vanadium diborides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. For these reasons, they have found application in modern technics. So, they are used as surfacing materials when applying wear-resistant coatings on steel products. It is also possible to use vanadium diboride as a catalyst in organic synthesis and the anode in renewable electrochemical current sources. Perspective are ceramics B_4C-TiB_2 and B_4C-VB_2 , which make it possible to obtain products based on boron carbide with high-quality performance characteristics, in particular, with increased crack resistance. Such composite ceramics are obtained by means of hot pressing, spark plasma sintering and pressureless sintering. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion. Therefore, to solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the method of their preparation correctly, to determine the admissible content of impurities in the starting components. This leads to the presence of different methods for the synthesis of borides. The main methods for their preparation are: synthesis from simple substances (metals and boron); borothermal reduction of oxides; carbothermal reduction (reduction of mixtures of metal oxides and boron with carbon); metallothermal reduction of mixtures of metal oxides and boron; carbide-boron reduction. Plasma-chemical synthesis (deposition from the vapor-gas phase) is also used to obtain diboride nanopowders. Each of these methods is characterized in the article.

Keywords: titanium diboride, vanadium diboride, refractory oxygen-free compounds, ceramics, properties, applications, production methods

Acknowledgments. The work was performed in accordance with the state task of the Ministry of Education and Science (code FSUN-2020-0008).

For citation: Krutskii Yu.L., Cherkasova N.Yu., Gudyma T.S., Netskina O.V., Krutskaya T.M. Diborides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium diborides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 2, pp. 149–164. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения ряда переходных металлов (титана и ванадия) с бором – их дибориды – обладают рядом уникальных свойств. Эти дибориды отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине эти дибориды находят все более широкое использование в промышленности и технике.

Значительная твердость диборида титана позволяет применять его в качестве абразива, обеспечивающего при обработке пластичных металлов и сплавов высокую чистоту поверхности. Широко известны огнеупорные свойства диборида титана и керметов на его основе, которые отличаются высокой стойкостью против действия многих расплавленных металлов и сплавов. Это позволяет использовать их для изготовления лодочек для вакуумного испарения металлов. Важную роль играет диборид ванадия при создании износостойких покрытий на стальных изделиях и в совершенно новой области – при создании высокостойких электрохимических источников тока. Возможно использование этого соединения в качестве катализатора в органическом синтезе.

Цель настоящей работы – проанализировать сведения о свойствах, областях применения и методах получения диборидов титана и ванадия.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Диаграммы состояния систем Ti–B и V–B [1, 2] приведены на рисунке. В системе Ti–B установлено наличие следующих боридов: TiB, Ti_3B_4 и TiB_2 . Диборид титана имеет узкую область гомогенности (65,6 – 67,9 % B (ат.) при 1730 °C). При избытке бора образуется смесь фаз ($TiB_2 + B$) с эвтектической температурой плавления приблизительно 2080 °C, а при избытке титана – две боридные фазы ($Ti_3B_4 + TiB_2$) с перитектической температурой плавления прибли-

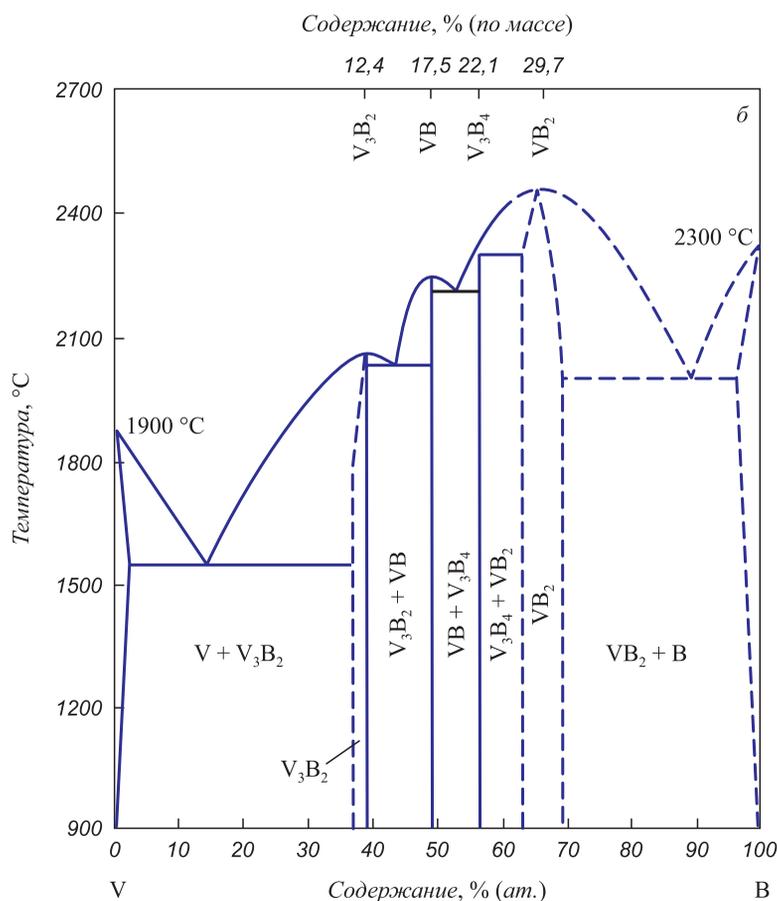
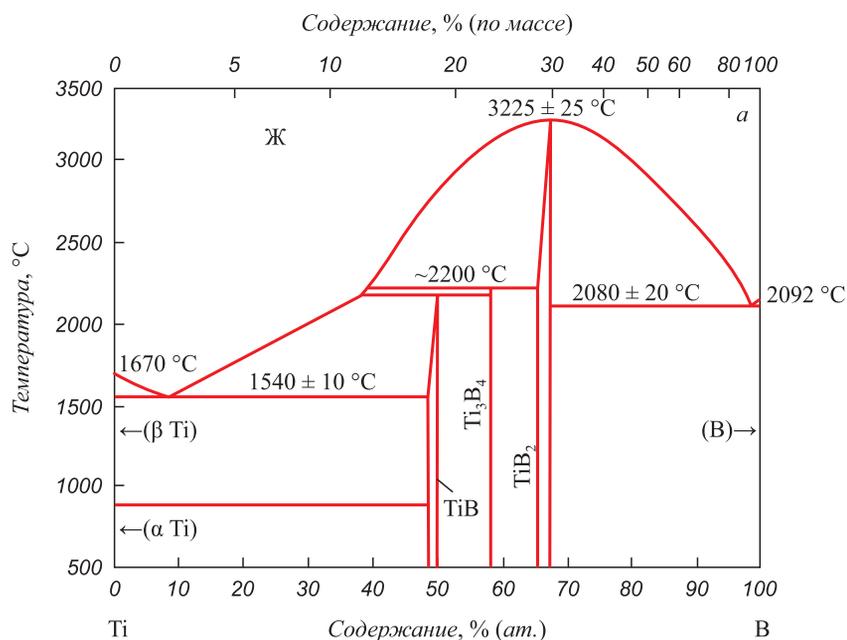
тельно 2200 °C. В системе V–B присутствуют следующие соединения: V_3B_2 , VB, V_3B_4 и VB_2 . Диборид ванадия имеет узкую область гомогенности (ориентировочно 66 – 68 % B (ат.)). При избытке бора образуется смесь фаз ($VB_2 + B$) с эвтектической температурой плавления приблизительно 2000 °C, а при избытке ванадия – две боридные фазы ($V_3B_4 + VB_2$) с температурой плавления приблизительно 2300 °C. При увеличении содержания ванадия (примерно до 43 % (ат.) и выше) фаза VB_2 в системе V–B отсутствует.

Дибориды титана и ванадия характеризуются высокими температурами плавления и узкими областями гомогенности. Поэтому при синтезе наиболее вероятно образование их в порошкообразном состоянии. Для получения однофазных продуктов (диборидов TiB_2 , VB_2) необходим точный расчет шихт. Сведения о некоторых свойствах этих соединений, заимствованные из работ [2, 3], приведены в таблице. Дибориды титана и ванадия в термодинамическом отношении являются весьма стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из элементов и изобарно-изотермических потенциалов. Величина коэффициентов теплопроводности этих диборидов сравнительно большая; удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что дибориды титана и ванадия относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [2]. Микротвердость этих диборидов довольно высока. Стойкость этих соединений к высокотемпературному окислению сравнительно велика, что связано с защитным действием образующейся на поверхности их частиц жидкой пленки из оксида B_2O_3 (температура плавления приблизительно 450 °C [4]).

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Применение диборида титана

Диборид титана перспективен для изготовления износостойких, коррозионно-стойких и жаропрочных из-



Диаграммы состояния систем Ti – B (a) и V – B (б)

State diagrams of the systems Ti – B (a) and V – B (b)

делий [5]. Композит TiB_2-SiC со спекающей добавкой из 5 % никеля (по массе), полученный при сравнительно невысоких параметрах процесса горячего прессования (температура 1700 °C, давление 32 МПа), имел качественные характеристики (предел прочности при изгибе

858 ± 87 МПа, трещиностойкость $8,6 \pm 0,5$ МПа·м^{1/2}, твердость $20,2 \pm 0,9$ ГПа). Такие высокие механические свойства объясняются тонкой гомогенной структурой керамики и упрочняющим эффектом спекающей добавки. Никель также предотвращает рост

Основные термодинамические, физические и механические свойства диборидов титана и ванадия

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of titanium and vanadium diborides

Параметр	Значение	
	TiB ₂	VB ₂
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	-323,63	-203,60
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	-319,50	-212,58
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	4380	5060
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	66,4	42,2
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,09	0,23
Микротвердость, ГПа, при 293 К	33,1 – 34,3	27,9 – 28,1
Коэффициент линейного теплового расширения, К ⁻¹ ·10 ⁻⁶ (300 – 1300 К)	4,6	7,6

размеров частиц TiB₂ [6]. Диборид титана используется при изготовлении легковесной керамической брони, износостойких изделий и режущего инструмента. Это соединение имеет высокую стойкость к действию расплавленных металлов, поэтому применяется при изготовлении тиглей и лодочек для вакуумного испарения алюминия, а также катодов алюминиевых электролизеров, поскольку имеет высокую электропроводность [7]. Микророшки диборида титана могут использоваться для полировально-доводочных работ [2]. Наплавочные композиции на основе боридов тугоплавких металлов (и диборида титана в том числе) обеспечивают высокие эксплуатационные свойства наплавов [8]. Перспективным материалом для использования является композит В₄С–TiB₂. Установлено, что система В₄С–TiB₂ является квазибинарной и описывается эвтектической диаграммой состояния. Состав эвтектики соответствует сплаву состава примерно 75 % В₄С и примерно 25 % TiB₂ (мол.); температура эвтектического превращения 2200 ± 40 °С [9]. Имеются сведения о получении керамики состава В₄С–TiB₂ тремя методами: 1 – электроискровым плазменным спеканием [10 – 16]; 2 – горячим прессованием [17 – 19]; 3 – спеканием без приложения давления или безнапорным спеканием [20 – 22]. Исходными материалами служили В₄С + TiB₂ [16, 22], В + С + Ti [11 – 15], В₄С + TiO₂ + С [17 – 21]. При электроискровом плазменном спекании температура процесса составляла 1700 – 2000 °С, давление 60 – 100 МПа. Полученная керамика имела твердость 22 – 34 ГПа и трещиностойкость 2,5 – 5,0 МПа·м^{1/2}. При горячем прессовании температура процесса была выше (2050 – 2200 °С), давление 30 – 37 МПа. Полученная керамика обладала твердостью 24,5 – 29,5 ГПа и трещиностойкостью 3,9 – 4,8 МПа·м^{1/2}. При безнапорном спекании предварительное прессование осуществлялось при высоком (примерно 200 МПа) давлении. Спекание осуществлялось при температурах 2100 – 2150 °С. Относительная плотность полученных образцов была сравнительно невысокой (90 – 96 %). Невысокими были также значения твердости (17 – 23 ГПа) и трещиностойкости (не более

4,6 МПа·м^{1/2}). Следует отметить, что в аппаратурном оформлении метод электроискрового плазменного спекания сложнее метода горячего прессования. Кроме того, на примере получения керамики диборида титана методом электроискрового плазменного спекания установлено [23], что этот процесс приводит к нестабильности фазового состава (образуется вторая фаза – TiB), а у полученных образцов существенно ниже значения твердости (примерно на 30 %) и модуля упругости (примерно на 20 %) по сравнению с образцами, полученными горячим прессованием. Метод безнапорного спекания требует значительного давления предварительного прессования. Авторы работы [10] считают, что наличие бориды титана TiB₂ предотвращает рост зерен карбида бора В₄С, снижает температуру спекания, улучшает механические свойства образующегося композита.

Применение диборида ванадия

Диборид ванадия перспективен для изготовления защитных покрытий на стальных изделиях [24]. Введение диборида ванадия в керамику на основе карбида бора позволяет активировать процесс спекания и получить при горячем прессовании плотную керамику с высокими показателями структурной однородности при пониженных температурах изотермической выдержки. Композиционная керамика в широком интервале концентраций диборида ванадия (от 2,0 до 16,1 % (об.)) обладает более высокими значениями твердости и прочности на изгиб, чем монофазная керамика на основе карбида бора. Полученный композиционный материал В₄С–VB₂ перспективен для изготовления износостойких изделий [25, 26]. В работах [27, 28] показана возможность применения диборида ванадия в качестве катализатора при получении кислородсодержащих органических соединений жидкофазным окислением молекулярным кислородом олефинов (1-октен и циклооктен). Диборид ванадия (как и диборид титана) может использоваться в качестве анода в возобновляемых электрохимических источниках тока. Называется такая новинка “vanadium boride air cell”, что можно перевес-

ти как «воздушно-ванадиево-боридный элемент». По принципу действия и устройству, а также по составу электролита и катода он схож с давно известным воздушно-цинковым элементом, в котором электричество производится при окислении цинка. Однако емкость такого источника значительно выше (3800 (мА·ч)/г, а у традиционного источника $MnO_2 - Zn$ 820 (мА·ч)/г) [29].

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Поэтому для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза боридов; классификация методов приведена в работе [30].

Наиболее распространенные методы синтеза боридов:

– синтез из простых веществ (металлы и бор)



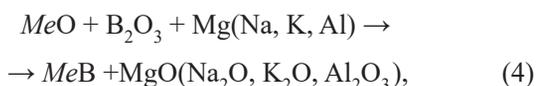
– боротермическое восстановление оксидов



– карботермическое восстановление (восстановление смесей оксидов металла и бора углеродом)



– металлотермическое восстановление смесей оксидов металла и бора



– карбидоборное восстановление



Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе боридов) из простых веществ всегда экзотермичны [3]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при иницировании (чаще всего раскаленной спиралью) реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются СВС-процессами (процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Важной характеристикой СВС-процессов является термичность (отношение теплового эффекта реакции к массе шихты). Процесс после иницирования идет самопроизвольно при значении термичности

не менее 2400 кДж/кг шихты. При более низкой термичности требуется подогрев шихты, при значительно более высокой – в шихту вводят инертные добавки. При оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно не более 0,01 – 0,20 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [31]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе боридов продукты реакции необходимо подвергать обработке (как правило, кислотной) для удаления соединений (чаще всего оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. При такой обработке бориды металлов могут частично разлагаться, поскольку они нестойки в кислых растворах [4]. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °С [32]) и значительного тепловыделения при протекании магниетермических процессов возможны выбросы раскаленных шихты и продуктов реакции. Поэтому такие процессы вынужденно проводят только в герметичных ректорах при большом давлении аргона. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [33].

Особенностью боротермического синтеза боридов (которую можно отнести к недостатку процесса) является использование дорогого элементарного бора, причем часто в количествах, превышающих требуемое по стехиометрии. Для удаления оксидов бора продукты реакции обычно обрабатываются горячей водой.

При карботермическом синтезе боридов переходных металлов одним из реагентов является оксид бора B_2O_3 , заметное испарение которого начинается уже при температуре 1200 °С [34]. Поскольку температуры синтеза боридов этим методом существенно выше [2], происходят потери этого соединения, что приводит к необходимости тщательной корректировки состава шихты. Карботермический синтез боридов возможен способом золь-гель. Характерной особенностью процессов золь-гель является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [3]. Получаемые продукты находятся в нанодисперсном состоянии. Недостатками способа золь-гель являются применение во многих процессах синтеза токсичных реагентов, сложность (длительность и многостадийность) процесса приготовления шихты и в ряде случаев – неполное прохождение реакции.

Считается [2, 35], что карбидоборный синтез боридов наиболее перспективен для крупномасштабного производства этих соединений. При карбидоборном синтезе боридов очень важным требованием к одному из реагентов (карбиду бора) являются его высокие чистота и дисперсность. В промышленных микропорошках

этого соединения содержится значительное количество примеси свободного углерода [36], поэтому при расчете шихты необходима корректировка ее состава с учетом содержания свободного углерода в карбиде бора.

Метод синтеза тугоплавких боридов осаждением из парогазовой фазы не получил широкого распространения.

Получение диборида титана

Синтез из титана и бора

Теплота образования диборида титана из простых веществ даже при температуре 3000 К (473,53 кДж/моль) значительно превышает его энтальпию при той же температуре (215,80 кДж/моль) [3]. В связи с этим после инициирования горения стехиометрической смеси порошков титана и бора реакция явно пойдет в режиме самовоспламеняющегося синтеза со значительным тепловыделением. Возможно также получение диборида титана при механоактивации [37]. Роль механической активации твердофазных реакций состоит в запуске экзотермической реакции, которая в дальнейшем протекает за счет выделения тепла. Взрывной механохимический синтез (ВМС) тугоплавких соединений осуществляют в герметичном механореакторе энергонапряженной мельницы. В качестве исходных компонентов можно использовать как порошки, так и любой поддающийся измельчению материал. Инициирование реакции синтеза реализуется путем высокоэнергетической механоактивации исходных компонентов. В отличие от процесса СВС, где реакция «зажигается» от мощного кратковременного (0,05 – 6 с) лучистого источника (раскаленной спирали), в ВМС передача энергии происходит за время до нескольких десятков мин. Тем самым в процессе ВМС осуществляется постепенная «накачка» избыточной энергии реагирующим компонентам. При достижении критических значений этой энергии начинается реакция, протекающая по взрывной кинетике. В работе [38] исследовано взаимодействие титана и бора при реализации СВС-процесса при следующем составе шихты, % (по массе): 95 Ti – 5 B; 90 Ti – 10 B; 85 Ti – 15 B; 82 Ti – 18 B. Расчетное содержание бора в бориде титана TiB 18,6 % (по массе), в дибориде титана TiB₂ 31,4 % (по массе). Продукты реакции, как и следовало ожидать, представляли собой смесь боридных фаз (TiB и TiB₂) в матрице из титана. В ряде публикаций [39 – 44] приведены сведения о синтезе диборида титана в процессе механической активации. Механоактивация выполнялась в среде аргона. Иногда время процесса было очень длительным. Так, в работе [39] реагентами были титан и аморфный бор. Фаза TiB₂ стала появляться после 180 ч механоактивации, а фаза Ti исчезла после 280 ч механообработки. В работе [40] время механоактивации составляло 60 ч. Механоактивация, совмещенная с пропусканием через шихту электрических разрядов, интенсифицировала процесс боридо-

образования (по данным рентгенофазового анализа уже после 10 мин обработки продукты реакции состояли из фаз TiB и TiB₂), однако для реализации процесса явно потребовалось более сложное оборудование [41]. Причиной быстрого завершения процесса авторы считают дополнительный нагрев шихты при пропускании через нее электроискровых разрядов, создающих высокую температуру. Также небольшим (10 мин) было время механоактивации в работе [42]. Вероятной причиной была дополнительная операция – термообработка в вакуумной печи при 1000 °С в течение 1 ч. Полученный продукт по данным рентгенофазового анализа однофазный (TiB₂). Порошки состоят из частиц размером менее 1 мкм, собранных в агрегаты размером от 5 до 20 мкм, что является причиной небольших значений удельной поверхности (2,7 м²/г). Механоактивация сопровождается износом мелющих тел. Например, по этой причине значительным было содержание железа в продуктах реакции (1,55 % (по массе)) [43]. Очень коротким было время механоактивации в работе [44]. Диборид титана был получен через 2 ч при обработке шихты в шаровой планетарной мельнице в среде аргона при отношении массы шаров к массе загрузки 17:1. Размер частиц целевого соединения составлял 1,8 мкм.

Боротермическое восстановление

В работе [45] шихта из оксида титана TiO₂ и аморфного бора предварительно подвергалась механоактивации в течение 25 ч. Процесс выполнялся под вакуумом. Дополнительной стадией являлась термообработка механоактивированного порошка при 1050 °С. Первоначально при взаимодействии оксида TiO₂ и бора образуются борат титана (III) TiBO₃ и один из низших оксидов титана Ti₂O₃. Далее происходит образование целевого продукта – TiB₂ и побочного продукта – низшего оксида бора B₂O₂. Этот оксид удаляли обработкой горячей водой. Размер частиц порошка диборида титана составлял 0,5 – 1,5 мкм; частицы преимущественно агрегированы. В работе [46] приведены сведения о получении диборида титана с использованием экзотермической добавки (смеси натрия и серы для образования сульфида Na₂S). Реагенты брали в мольном отношении TiO₂:B = 1:4. Процесс проводили в автоклаве. Автоклав нагревали до 150 °С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Далее следовала многостадийная процедура обогащения. Продукты реакции обрабатывали последовательно абсолютным этанолом, дистиллированной водой, соляной кислотой, дистиллированной водой, абсолютным этанолом, после чего высушивали в вакуумной печи при 60 °С в течение 8 ч. Авторы обращают внимание на то, что во время кислотной обработки продуктов реакции при разложении сульфида натрия выделяется токсичный сероводород. Обогащенный продукт по данным рентгенофазового анализа был однофазным (TiB₂), средний размер частиц составлял приблизительно 100 нм.

Карботермическое восстановление

Процесс описывается суммарной реакцией



По результатам термодинамических расчетов, выполненных в работе [47], установлено, что в системе $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--C}$ при стехиометрическом составе шихты для осуществления реакции (6) взаимодействие начинается с диссоциации оксида титана TiO_2 с образованием Ti_4O_7 в интервале температур 720–800 К. Карбид титана образуется при реакции оксида Ti_4O_7 и углерода при температурах 830–850 К, а далее он реагирует с оксидом бора B_2O_3 с образованием диборида TiB_2 . Выше температуры 880 К диборид титана является единственной конденсированной фазой. В работе [48] эксперименты проводили в среде аргона при его давлении 0,1 МПа и температурах 940, 1100, 1200, 1400, 1500 и 1600 °С при молярном отношении реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}8$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)). Время выдержки во всех случаях составляло 45 мин. Продукты реакции состояли только из диборида титана при температурах выше 1400 °С. В работе [49] шихту с молярным отношением реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}5,4$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)) предварительно подвергали высокоэнергетическому измельчению в течение 1, 48, 100 и 200 ч. Далее порошковую смесь подвергали термообработке при температурах 600–1400 °С в течение 1 ч в условиях вакуума (1–50 Па). Рентгенофазовым анализом установлено, что процесс боридообразования протекает через образование промежуточных фаз: Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , Ti_4O_7 , TiO и TiBO_3 . При времени высокоэнергетического измельчения 48, 100 и 200 ч продукты, содержащие только фазу TiB_2 , были получены при температурах 1300, 1300 и 1200 °С соответственно. Размер частиц диборида титана находился в пределах 2–5 мкм. Авторы отмечают, что при отсутствии высокоэнергетического измельчения аналогичные результаты были получены при гораздо более высокой (1500 °С) температуре. В работе [50] сообщалось об использовании нового источника бора – частично обезвоженной борной кислоты HBO_2 . Для этого борную кислоту подвергали нагреву при 120 °С в течение 8 ч. Было исследовано влияние на состав и микроструктуру продуктов реакции различных источников бора (H_3BO_3 , HBO_2 и B_2O_3), разных количеств HBO_2 в шихте (42,9–46,7 % (по массе)), температуры термообработки (1400–1800 °С). Лучшие результаты (содержащий только фазу TiB_2 порошок с размером частиц примерно 10 мкм) были достигнуты путем выдержки в аргоне шихты с содержанием HBO_2 46,7 % (по массе) в течение 30 мин при температуре 1700 °С. В работе [51] в качестве источника углерода

использовали смолу (ее характеристики не были приведены). Использовали шихту с молярным отношением реагентов $\text{TiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:C} = 1\text{:}2\text{:}5$ (оксид бора и углерод присутствовали в шихте в количествах, превышающих стехиометрические для реакции (6)). Компоненты шихты смешивали в планетарной шаровой мельнице в среде ацетона в течение 2 ч. Далее смесь высушивали при 70 °С, затем нагревали в аргоне при 500 °С для разложения смолы. Реакционную смесь подвергали термообработке при 1500 °С в среде аргона в течение 20 мин. После синтеза продукты реакции измельчали в течение 12 ч в метаноле для разрушения агломератов и удаления непрореагировавших оксидов бора. Авторы считают, что при нагреве шихты первоначально образуется карбид титана. Далее он взаимодействует с оксидом бора, образуя диборид титана. Доказательством этого является наличие двух фаз (TiC и TiB_2) в продуктах реакции после термообработки в течение 10 мин. Содержание одной только фазы (TiB_2) зафиксировано рентгенофазовым анализом после термообработки в течение 20 мин. Частицы диборида титана имели размер приблизительно 2 мкм; они агрегированы. После измельчения в планетарной мельнице в течение 12 ч произошло разрушение агрегатов и размер частиц уменьшился примерно до 80 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что в работах [48–51] шихта содержала двукратный избыток оксида бора по сравнению с требуемым по стехиометрии для реакции (6). Наиболее вероятная причина – значительное испарение этого соединения при температурах синтеза [34]. Синтез нанопорошка диборида титана способом золь-гель описан в работе [52]. Реагентами являлись тетрабутил титаната $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3)_4$, борная кислота и сахароза. Первоначально в дистиллированной воде при перемешивании растворяли борную кислоту и сахарозу. Затем раствор медленно перемешивали с прекурсором титана (тетрабутил титанатом) для образования геля. Гель высушивали при 120–140 °С в течение 24 ч до образования сухого остатка. Нагрев образцов осуществляли в течение 2 ч в среде аргона. При температурах 1000, 1100 и 1200 °С продукты реакции содержали две фазы: TiC и TiB_2 . Только один диборид титана получен при 1300 °С. Размер частиц составлял 3–5 мкм, частицы агрегированы. Практически во всех работах, посвященных этому методу [47, 48, 50–52], сообщается, что первоначально происходит образование карбида титана. Далее при повышении температуры он трансформируется в диборид по наиболее вероятной реакции взаимодействия с оксидом бора B_2O_3 . При оптимальных температурах в продуктах реакции по данным рентгенофазового анализа содержится только одна фаза – TiB_2 .

Металлотермическое восстановление

В работе [53] изучено кальциетермическое восстановление смеси TiO_2/B (молярное отношение

$\text{TiO}_2:\text{B} = 1:2$). Реакционная смесь состояла из оксида титана, аморфного бора и кальция. Кальций вводили в шихту с избытком 20 %. Реакцию осуществляли при механоактивации шихты в планетарной шаровой мельнице в среде аргона в течение 1 – 5 ч. По результатам термогравиметрического анализа реакция начиналась при температуре 836 °С. Для удаления побочных продуктов реакции (CaO и CaB_6) полученные порошки обрабатывали раствором уксусной кислоты. Размеры частиц диборида титана находились в пределах 1 – 2 мкм. Процесс магнетермического синтеза описывается суммарной реакцией



При магнетермическом восстановлении источника бора служили его оксид [54 – 58] или борная кислота [59]. Инициирование реакции выполнялось локальным нагревом шихты раскаленной спиралью [54, 59], ее механоактивацией [55], нагревом в печи [56 – 58]. Процесс магнетермического синтеза характеризуется значительным тепловыделением. Расчетное значение термичности для реакции (7) 3848 кДж/кг шихты [54]: для снижения ее целесообразно введение в шихту инертных добавок (хлоридов натрия, калия и кальция) [54, 55, 58, 59]. В работе [54] к реакционной смеси при молярном отношении реагентов $\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Mg} = 1:2:5,5$ (магний вводили в небольшом избытке для компенсации его потерь при испарении) добавляли смесь 50 % KCl , 25 % NaCl , 25 % CaCl_2 (по массе). Предварительно солевую смесь нагревали до 850 °С для полного расплавления и после охлаждения измельчали. Содержание солевой добавки составляло 0 – 60 % (по массе) от массы реакционной шихты. После перемешивания в течение 1 ч шихту и солевую смесь таблетировали и спрессованные образцы нагревали в среде аргона до начала реакции. После окончания процесса образцы промывали дистиллированной водой для удаления солей. Далее следовало измельчение и кислотное обогащение. Поскольку все бориды нестойки к действию кислот [4], обогащение азотной кислотой проводилось ступенчато, небольшими порциями. Рентгенофазовым анализом обнаружено наличие в продуктах реакции следующих соединений: TiB_2 , MgO , Mg_2TiO_4 и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Последние три эффективно удалялись при кислотном обогащении. Добавка солевой смеси в количестве 60 % (по массе) от реакционной шихты вела к снижению температуры начала реакции от 785 до 500 °С и максимальной температуры горения от 1316 до 687 °С. Помимо этого, инертный солевой разбавитель приводил к образованию деагломерированных частиц, что благоприятно сказывалось на эффективности кислотной очистки. В работе [55] было изучено влияние на процесс образования нанопорошков диборида титана параметров механической активации. Результаты показали, что на процесс синтеза существенное влияние оказывают от-

ношение массы шаров к массе загрузки и добавление инертного разбавителя (NaCl). При отношении массы шаров к массе загрузки 10:1, 15:1 и 20:1 время до начала реакции составляло 73, 34 и 40 мин соответственно. При отношении массы шаров к массе загрузки 15:1 добавление к реакционной шихте 5 % (по массе) NaCl увеличивало время до начала реакции до 60 мин. Во всех случаях продуктами реакции были TiB_2 , MgO и Mg_2TiO_4 . В ходе обработки раствором HCl концентрацией 18 % при 60 °С в течение 30 мин нежелательные соединения были полностью удалены. По данным сканирующей электронной микроскопии обогащенный продукт (TiB_2) имел средний размер частиц около 140 нм. В работе [56] на основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных предложен возможный механизм процесса образования диборида титана, заключающийся в последовательном протекании реакций



В работе [57] определяли оптимальные параметры кислотной обработки продуктов реакции. Рентгенофазовым анализом установлено наличие в них соединений TiB_2 , MgO , Mg_2TiO_4 и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Лучшие результаты были достигнуты при обработке соляной кислотой концентрации 9,3М в течение 30 мин при отношении в суспензии Т:Ж = 1:5. Полученный диборид титана представлял собой пористые агломерированные частицы с размером частиц от 1 до 30 мкм и развитой поверхностью (~23 м²/г). В работе [58] синтез осуществляли в жидком эвтектическом расплаве LiCl/KCl при температуре 700 °С. Использование солевого расплава приводило к образованию однородных и ультратонких частиц (размер 8,1 ± 1,4 нм) диборида титана. В работе [59] показано, что предварительная механоактивация шихты практически не влияет на размер частиц TiB_2 , а добавление инертного разбавителя (NaCl) уменьшает их средний размер от 31 до 27 нм. В ряде работ [54, 55, 57, 59] отмечается наличие нежелательных (снижающих выход) побочных продуктов реакции ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и Mg_2TiO_4). Однако они легко удаляются в ходе кислотной обработки. Для инициирования реакции возможно осуществление частичного окисления магния при взаимодействии его с водой [60]. Особенностью этого процесса является использование в качестве реагента бора (а не оксида бора). Мольное отношение реагентов следующее: $\text{TiO}_2:\text{B}:\text{Mg}:\text{H}_2\text{O} = 1:3:12:10$. Таким образом, бор брали в полуторакратном избытке. Порошкообразные реагенты перемешивали в автоклаве, после чего к смеси добавляли дистиллированную воду. Автоклав закрывали, нагревали до температуры 150 °С и вы-

держивали в течение 2 ч. Авторы отметили, что вследствие выделения водорода давление в реакторе очень велико (49,15 МПа). Продукты реакции обрабатывали соляной кислотой (0,2М), дистиллированной водой, этанолом и далее высушивали в вакуумной печи при 60 °С в течение 8 ч. Полученный продукт был однофазным (TiB_2) и состоял из сферических частиц размером приблизительно 200 нм. К магнетермическому синтезу можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB_2 [61]. Источником титана служил хлорид $TiCl_3$. Реагенты в мольном отношении $TiCl_3:MgB_2 = 1:1,5$ (бор брали в полутора кратном избытке) перемешивали в среде гелия. Затем их подвергали термообработке в вакууме при температуре 850 °С в течение 18 ч. После завершения процесса продукты измельчали и обрабатывали водой или метанолом для удаления хлорида магния. Полученный продукт был однофазным (TiB_2) и состоял из агрегированных частиц нанометровых размеров. Выход находился на уровне 80 %. Сообщается также, что для полезного использования избыточного бора возможно добавление к шихте титана.

При получении диборида титана металлотермическим методом восстановителем может быть алюминий [62]. В исследованном процессе на первой стадии растворяли оксид бора в изопропоксиде титана $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ и изопропиловом спирте C_3H_8O . Полученный раствор перемешивали в течение 2 ч при температуре 90 °С. Образовавшийся осадок высушивали в течение 24 ч. Далее к нему добавляли порошок алюминия. Эту шихту подвергали механоактивации в среде аргона в течение 15 ч. Продукты реакции для удаления оксида алюминия и непрореагировавшего алюминия обрабатывали раствором $NaOH$ (10М). После декантации осадок промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе при 100 °С. По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц полученного диборида титана составлял примерно 30 нм.

В работе [63] изучали взаимодействие хлорида титана $TiCl_3$ с боргидридом лития $LiBH_4$ и гидридом лития LiH по реакции



Синтез диборида титана осуществляли путем механоактивации реакционной смеси в среде аргона. Обогащение проводили последовательно обработкой водой, этанолом и ацетоном. Однофазный продукт (TiB_2) имел размер частиц 15 – 60 нм.

Карбидоборное восстановление

Суммарная реакция процесса



Этот метод считается наиболее перспективным для крупномасштабного производства диборида титана [7]. В работе [64] реагентами служили диоксид титана, карбид бора по ГОСТ 5744 – 85 [65] (зернистость не указана) и сажа ПМ-50 ГОСТ 7885 – 86 [66]. Содержание примесей в таком карбиде может быть значительным. Например, для микропорошков карбида бора зернистостей М40, М28, М20 и М14 содержание свободного углерода должно быть не более 10 % (по массе). Автор прямо указывает, что из-за несоответствия состава используемого карбида бора расчетному (то есть B_4C) при составлении рецептуры шихты приходится проводить пересчет количества сажи, добавляемой в шихту. По результатам экспериментов были найдены оптимальные параметры процесса: выдержка в течение 60 мин при температуре 1900 °С в среде водорода. Сведения о дисперсности не приведены.

Получение легированного диборида титана описано в работе [67]. Оптимальные параметры процесса: выдержка в течение 60 мин при температуре 1800 °С. Средний размер частиц полученного соединения после размолла в течение 5 ч составлял 1,3 мкм. Форма частиц при этом, естественно, становилась осколочной.

В работе [68] в качестве углеродного материала применяли нефтяной кокс со средним размером частиц 18 мкм. Реагенты практически в стехиометрическом соотношении для проведения реакции (12) перемешивали в планетарной мельнице в течение 4 ч. Эксперименты проводили в условиях глубокого вакуума ($4 \cdot 10^{-5}$ мбар $\approx 0,004$ Па). При температуре 1820 °С реакция борообразования протекала практически полностью, о чем свидетельствовали убыль массы на 44,6 – 44,9 % (по массе) (расчетное значение 44,44 % (по массе)) и присутствие только фазы TiB_2 в продуктах реакции; содержание примесей при этом 0,5 % O; 0,5 % N; 0,6 % C (по массе). После измельчения средний размер частиц диборида титана составлял приблизительно 1 мкм. В качестве прекурсора диоксида титана и углерода в данном методе может быть использован изопропоксид титана [69]. В экспериментах он подвергался гидролизу с образованием сначала гидроксида титана $Ti(OH)_4$, а затем высокодисперсного оксида титана TiO_2 . Далее к этой суспензии добавляли карбид бора. Суспензии перемешивали в течение 105 мин, после чего высушивали под вакуумом при температуре 140 °С. При термообработке сухого остатка в аргоне в течение 1 ч при температуре 1200 °С получен однофазный продукт – TiB_2 . Размеры частиц диборида титана составили 0,2 – 0,5 мкм.

В работе [70] реагентами служили диоксид титана, карбид бора и сажа. Исследовалось влияние на состав и микроструктуру различных количеств карбида бора (22,0 – 26,8 % (по массе)), температуры (1400 – 1900 °С) и времени термообработки (15 – 90 мин). Процесс выполняли в среде аргона. При температуре 1800 °С, содержании карбида бора в шихте 25,3 % (по массе) и времени выдержки 30 мин был получен диборид

титана со средним размером частиц приблизительно 1 мкм. Следует отметить, что расчетное содержание карбида бора в шихте применительно к проведению реакции (12) составляет 22,2 % (по массе). Следовательно, при оптимальных условиях синтеза содержание его в шихте превышало требуемое по стехиометрии.

В работе [71] диборид титана получен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода, характеризующегося значительной удельной поверхностью (приблизительно 150 м²/г) и невысоким содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [72], также высокодисперсного карбида бора с содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [73]. При температурах термообработки 1600 и 1700 °С независимо от времени эксперимента убыль массы (43,6 – 43,8 % (по массе)) практически совпадала с расчетной (44,0 %), что являлось очевидным доказательством завершенности процесса. Таким образом, оптимальные параметры процесса: температура 1600 °С; время термообработки 20 мин. Содержание примесей не превышает 2,5 % (по массе), средний размер частиц диборида, полученного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом [74], составил 7,4 мкм.

Осаждение из парогазовой фазы

Смесь диборида титана (73,85 – 75,54 % (по массе)) и нитрида титана (10,23 – 11,31 % (по массе)) получили в потоке азотно-водородной плазмы при восстановлении диоксида титана пропан-бутаном в присутствии бора [75]. Средний размер частиц находился на уровне 36 нм. В работе [76] описано получение этого соединения в аргоновой плазме. При молярном отношении В:Ti = 1:2 в исходной смеси в продуктах реакции содержались фазы TiB₂, TiB и Ti. Размер частиц составлял 20 – 30 нм.

Получение диборида ванадия

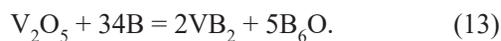
Синтез из ванадия и бора

Получение смеси боридов ванадия (V₃B₂, VB, V₅B₆, V₃B₄, V₂B₃ и VB₂) СВС-процессом изучено в работе [77]. Для получения однородных смесей порошки ванадия и бора в разных молярных отношениях перемешивали в течение 12 ч. Реактор заполняли аргоном. Для поддержания устойчивого горения смесь с молярным отношением V:B = 1:2 предварительно нагревали до 300 °С. При таком отношении реагентов был получен однофазный продукт – диборид VB₂.

В работе [78] сообщалось о получении наноразмерного порошка диборида ванадия из смеси в молярном соотношении V:B = 1:2 (то есть стехиометрического состава). Механоактивацию выполняли в течение 4 ч.

Боротермическое восстановление

В работе [79] процесс осуществляли по суммарной реакции



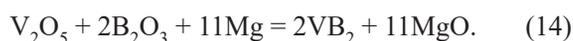
Образование диборида ванадия происходило при температуре приблизительно 1300 °С. Обращает на себя внимание значительный расход бора.

Карботермическое восстановление

В работах [41, 80, 81] описано получение слоев диборида ванадия путем электронно-лучевой обработки шихт с молярным отношением V:B:C:O = 2:4:3:3 на поверхности образцов из углеродистой стали в глубоком вакууме (10⁻³ – 10⁻² Па).

Металлотермическое восстановление

Суммарная реакция магнетермического процесса при использовании оксидов ванадия и бора



Процесс исследовали в работе [82]. Шихту нагревали при температуре 1150 °С в потоке аргона. Диборид ванадия был получен при двукратном избытке оксида бора и примерно полуторагодовом избытке магния сверх стехиометрии. Содержание примесей в готовом продукте составило 0,6 % (по массе). При магнетермическом синтезе возможно использование других реагентов: хлорида ванадия VCl₄ и боргидрида натрия NaBH₄ [83]. Эти реагенты вместе с магнием загружали в автоклав и выдерживали в нем в течение 8 ч при температуре 650 °С. Вследствие выделения водорода давление в автоклаве во время синтеза может достигать 12,4 МПа. Размер частиц диборида ванадия 50 – 100 нм.

К магнетермическому можно также отнести процесс с использованием в качестве восстановителя (и одновременно источника бора) диборида магния MgB₂ [61]. Процесс осуществляли в вакууме. Источником ванадия служил хлорид VCl₃. Реагенты в молярном отношении VCl₃:MgB₂ = 1:1,5 (бор брали в полуторагодовом избытке) перемешивали в среде гелия. Затем их подвергали термообработке в вакууме при температуре 850 °С в течение 18 ч. После завершения процесса продукты измельчали и обрабатывали водой или метанолом для удаления хлорида магния. Полученный продукт был однофазным (VB₂) и состоял из агрегированных частиц нанометровых размеров. Выход находился на уровне 80 %. В работе [63] изучали взаимодействие хлорида титана VCl₃ с боргидридом лития LiBH₄ и гидридом лития LiH по реакции



Синтез диборида ванадия осуществляли механоактивацией реакционной смеси в среде аргона. Обогащение проводили последовательной обработкой водой, этанолом и ацетоном. Однофазный продукт (VB₂) имел размер частиц 15 – 60 нм.

Карбидоборное восстановление

В работе [84] упоминалось о возможности получения диборида ванадия этим методом. Сведения о параметрах процесса и характеристиках полученного продукта не были приведены. В работе [85] диборид ванадия получен в индукционной печи тигельного типа в среде аргона с использованием нановолокнистого углерода, характеризующегося значительной (примерно $150 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью и невысоким (примерно 1 % (по массе)) содержанием примесей [72], с использованием высокодисперсного карбида бора с содержанием примесей примерно 1 % (по массе) [73]. При температурах термообработки 1600 и 1700 °С и времени термообработки 20 мин экспериментальная убыль массы (37,0 – 38,6 % (по массе)) практически совпала с расчетной (36,2 % (по массе)), что являлось очевидным доказательством завершения процесса. Таким образом, оптимальные параметры процесса: температура 1600 °С, время 20 мин. Содержание примесей не превышает 2,5 % (по массе), средний размер частиц диборида, полученного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом [74], составил 8,9 мкм.

Осаждение из парогазовой фазы

Диборид ванадия с содержанием основного вещества 90,04 – 92,22 % (по массе) получили в потоке азотодородной плазмы при восстановлении оксида V_2O_3

пропан-бутаном в присутствии бора [75]. Средний размер частиц находился на уровне 36 нм.

В большинстве цитируемых работ по синтезу диборидов титана и ванадия [38 – 43, 60 – 62, 69, 70, 77 – 79, 82 – 84] сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: диборидах титана и ванадия. Рассмотрены их свойства и области применения. Дибориды титана и ванадия характеризуются высокими тепло- и электропроводностью, значительной твердостью, химической инертностью. По этим причинам такие соединения нашли применение в целом ряде областей. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. В большинстве работ по синтезу диборидов титана и ванадия рассмотрено их получение из простых веществ карботермическим, металлотермическим и карбидоборным процессами. Сведения о получении этих соединений боротермическим восстановлением оксидов и осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Выявлена интересная особенность: в большинстве цитируемых работ по методам получения сведения о чистоте продуктов реакции не приводятся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**REFERENCES**

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Metallurgiya, Челябинское отделение, 1991. 368 с.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Metallurgiya, 1986. 928 с.
4. Косолапова Т.Я. Химические свойства тугоплавких соединений // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 34. № 3. С. 244–249.
5. Григорьев О.Н. Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. 2012. № 11/12. С. 100–116.
6. Zhao G., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Wang J. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -SiC ceramic composites by reactive hot pressing // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. Vol. 42. P. 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.007>
7. Mroz C. Annual minerals review. Titanium diboride // American Ceramic Society Bulletin. 1995. Vol. 74. No. 6. P. 159.
8. Артемьев А.А., Соколов Г.Н., Дубцов Ю.Н., Лысак В.И. Формирование композиционной структуры износостойкого наплавленного металла с боридным упрочнением // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 44–48.
9. Орданьян С.С., Степаненко Е.К., Дмитриев А.И., Шемелева М.В. Взаимодействие в системе B_4C - TiB_2 // Сверхтвердые материалы. 1986. № 5. С. 27–29.
10. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical
1. State Diagrams of Binary Metal Systems. Reference book. Vol. 1. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russ.).
2. Serebryakova T.I., Neronov V.A., Peshev P.D. High Temperature Borides. Moscow: Metallurgiya, Chelyabinskoe otделение, 1991, 368 p. (In Russ.).
3. Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
4. Kosolapova T.Ya. Chemical properties of refractory compounds. Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva. 1979, vol. 34, no. 3, pp. 244–249. (In Russ.).
5. Grigor'ev O.N. Ceramics and cermets based on oxygen-free refractory compounds. Poroshkovaya metallurgiya. 2012, no. 11/12, pp. 100–116. (In Russ.).
6. Zhao G., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Wang J. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -SiC ceramic composites by reactive hot pressing. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014, vol. 42, pp. 36–41. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.007>
7. Mroz C. Annual minerals review. Titanium diboride. American Ceramic Society Bulletin. 1995, vol. 74, no. 6, pp. 158–159.
8. Artem'ev A.A., Sokolov G.N., Dubtsov Yu.N., Lysak V.I. Formation of the composite structure of wear-resistant deposited metal with boride hardening. Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. 2011, no. 2, pp. 44–48. (In Russ.).
9. Ordan'yan S.S., Stepanenko E.K., Dmitriev A.I., Shchemeleva M.V. Interaction in the system B_4C - TiB_2 . Sverkhтвердые materialy. 1986, no. 5, pp. 27–29. (In Russ.).
10. Heydari M.S., Baharvandi H.R. Comparing the effect of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical

- properties of B_4C - TiB_2 nanocomposites // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 61. P. 224–232. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
11. Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron C.J., Mukherjee A.K. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. P. 3569–3576. <http://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
 12. Hulbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 2. P. 367–375. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
 13. Nikzad L., Orru R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C - TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants // *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. No. 11. P. 3463–3471. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
 14. Nikzad L., Licheri R., Ehadzadeh T., Orru R., Cao G. Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B_4C - TiB_2 composites // *Ceramic International*. 2012. Vol. 38. No. 8. P. 6469–6480. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
 15. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B_4C - TiB_2 composites // *Advanced Materials and Technologies*. 2016. No. 4. P. 16–21. <http://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>
 16. Xu C., Cai Y., Flodstrom K., Li Z., Esmaelizadeh S., Zhang G.-J. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. No. 1. P. 139–144. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
 17. Skorokhod V.V., Krstic V.D. High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composite // *Journal of Materials Science Letters*. 2000. Vol. 19. P. 237–239. <http://doi:10.1023/A:1006766910536>
 18. Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB_2/B_4C composites // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. No. 2. P. 369–373. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
 19. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of B_4C - TiB_2 composite prepared by hot pressure sintering // *Key Engineering Materials*. 2010. Vol. 434. P. 50–53. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
 20. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 414–423. <http://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
 21. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part II. Fracture and mechanical properties // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. Vol. 39. P. 504–513. <http://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
 22. Baharvandi H.R., Hadian A.M., Alizadex A. Processing and mechanical properties of boron carbide–titanium diboride ceramic matrix composites // *Applied Composition Materials*. 2006. Vol. 13. P. 191–198. <http://doi.org/10.1007/s10443-006-9012-0>
 23. Mukhopadhyay A., Venkateswaran T., Bikramjit B. Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: A case study with TiB_2 // *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 69. No. 2. P. 159–164. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.027>
 24. Gidikova N. Vanadium boride coatings on steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 278. No. 1-2. P. 181–186. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00596-1](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00596-1)
 25. Григорьев О.Н., Галанов Б.А., Котенко В.А. Стойкость композитов B_4C - VB_2 при абразивном изнашивании и трении в паре со сталью // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. № 10. С. 2–8.
 26. Grigor'ev O.N., Koval'chuk V.V., Zaporozhets O.I., Bega N.D., Galanov B.A., Prilutskii E.V., Kotenko V.A., Kutran' T.N., Dordienko N.A. Synthesis and physicochemical properties of B_4C - VB_2 properties of B_4C - TiB_2 nanocomposites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 61, pp. 224–232. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.04.003>
 11. Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron C.J., Mukherjee A.K. In situ boron carbide–titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering. *Journal of Materials Science*. 2008, vol. 43, pp. 3569–3576. <http://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
 12. Hulbert D.M., Jiang D., Dudina D.V., Mukherjee A.K. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 2, pp. 367–375. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
 13. Nikzad L., Orru R., Licheri R., Cao G. Fabrication and formation mechanism of B_4C - TiB_2 composite by reactive spark plasma sintering using unmilled and mechanically activated reactants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, vol. 95, no. 11, pp. 3463–3471. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05416.x>
 14. Nikzad L., Licheri R., Ehadzadeh T., Orru R., Cao G. Effect of ball milling on reactive spark plasma sintering of B_4C - TiB_2 composites. *Ceramic International*. 2012, vol. 38, no. 8, pp. 6469–6480. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
 15. Scherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Synthesis and characteristics of B_4C - TiB_2 composites. *Advanced Materials and Technologies*. 2016, no. 4, pp. 16–21. <http://doi.org/10.17277/amt.2016.04.pp.016-021>
 16. Xu C., Cai Y., Flodstrom K., Li Z., Esmaelizadeh S., Zhang G.-J. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 30, no. 1, pp. 139–144. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
 17. Skorokhod V.V., Krstic V.D. High strength-high toughness B_4C - TiB_2 composite. *Journal of Materials Science Letters*. 2000, vol. 19, pp. 237–239. <http://doi:10.1023/A:1006766910536>
 18. Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB_2/B_4C composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, vol. 21, no. 2, pp. 369–373. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
 19. Yue X.Y., Zhao S.M., Yu L., Ru H.Q. Microstructures and mechanical properties of B_4C - TiB_2 composite prepared by hot pressure sintering. *Key Engineering Materials*. 2010, vol. 434, pp. 50–53. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.50>
 20. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000, vol. 39, pp. 414–423. <http://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
 21. Skorokhod V.V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C - TiB_2 particulate sintered composites. Part II. Fracture and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000, vol. 39, pp. 504–513. <http://doi.org/10.1023/A:1011378825628>
 22. Baharvandi H.R., Hadian A.M., Alizadex A. Processing and mechanical properties of boron carbide–titanium diboride ceramic matrix composites. *Applied Composition Materials*. 2006, vol. 13, pp. 191–198. <http://doi.org/10.1007/s10443-006-9012-0>
 23. Mukhopadhyay A., Venkateswaran T., Bikramjit B. Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: A case study with TiB_2 . *Scripta Materialia*. 2013, vol. 69, no. 2, pp. 159–164. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.027>
 24. Gidikova N. Vanadium boride coatings on steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, vol. 278, no. 1-2, pp. 181–186. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00596-1](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00596-1)
 25. Grigor'ev O.N., Galanov B.A., Kotenko V.A. Resistance of B_4C - VB_2 composites to abrasion and friction when paired with steel. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005, no. 10, pp. 2–8. (In Russ.).
 26. Grigor'ev O.N., Koval'chuk V.V., Zaporozhets O.I., Bega N.D., Galanov B.A., Prilutskii E.V., Kotenko V.A., Kutran' T.N., Dordienko N.A. Synthesis and physicochemical properties of B_4C - VB_2

- composites // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006. Vol. 45. No. 1-2. P. 47–58. <http://doi.org/10.1007/s11106-006-0041-x>
27. Trach Y., Schulze B., Makota O., Bulgakova L. The liquid-phase oxidation of olefins by molecular oxygen in the presence of metal borides and MoO₃ // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 258. No. 1-2. P. 292–294. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.069>
 28. Trach Y.B., Bulgakova L.V., Makota O.I., Suprun W.Ya., Schulze B., Stark C.B.W. Vanadium diboride catalyzed oxidation of cyclooctene by molecular oxygen: Kinetic study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 302. No. 1-2. P. 124–128. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.008>
 29. Yu X., Light S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 179. No. 1. P. 407–411. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.060>
 30. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 212–222.
 31. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 223–227.
 32. Самсонов Г.В. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 600 с.
 33. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнетермия. М.: Metallurgiya, 1971. 176 с.
 34. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под общ. ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1978. 472 с.
 35. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Metallurgiya, 1968. 384 с.
 36. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. Киев: Наукова Думка, 1988. 216 с.
 37. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Беловус О.А. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений (обзор) // *Порошковая металлургия*. 1993. № 2. С. 37–43.
 38. Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 347. No. 1-2. P. 259–265. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00499-1](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00499-1)
 39. Hwang J., Lee J.K. Preparation of TiB₂ powders by mechanical alloying // *Materials Letters*. 2002. Vol. 54. No. 1. P. 1–7. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00526-2](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00526-2)
 40. Tang W.-M., Zheng Z.-X., Wu Y.-C., Wang J.-M., Lu J., Liu J.-W. Synthesis of TiB₂ nanocrystalline powder by mechanical alloying // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16. No. 3. P. 613–617. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60108-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60108-8)
 41. Calka A., Oleszak D. Synthesis of TiB₂ by electric discharge assisted mechanical milling // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 440. No. 1-2. P. 346–348. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.073>
 42. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Матсера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В. Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI групп в процессе механохимического синтеза // *Порошковая металлургия*. 2014. № 9/10. С. 24–32.
 43. Peters J.S., Cook B.A., Haringa J.L., Russell A.M. Microstructure and wear resistance of low temperature hot pressed TiB₂ // *Wear*. 2009. Vol. 266. No. 11-12. P. 1171–1177. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.027>
 44. Tayeh T., Douin J., Jouannigot S., Zakhour M., Nakh M., Silvain J.-F., Bobet J.-L. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB₂ elaborated by mechanosynthesis // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 591. P. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.065>
 - composites. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2006, vol. 45, no. 1-2, pp. 47–58. <http://doi.org/10.1007/s11106-006-0041-x>
 27. Trach Y., Schulze B., Makota O., Bulgakova L. The liquid-phase oxidation of olefins by molecular oxygen in the presence of metal borides and MoO₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, vol. 258, no. 1-2, pp. 292–294. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.069>
 28. Trach Y.B., Bulgakova L.V., Makota O.I., Suprun W.Ya., Schulze B., Stark C.B.W. Vanadium diboride catalyzed oxidation of cyclooctene by molecular oxygen: Kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009, vol. 302, no. 1-2, pp. 124–128. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.008>
 29. Yu X., Light S. A novel high capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *Journal of Power Sources*. 2008, vol. 179, no. 1, pp. 407–411. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.060>
 30. Gurin V.N. Methods of refractory compounds synthesis and prospects for their application to create new materials. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 212–222. (In Russ.).
 31. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 223–227. (In Russ.).
 32. Samsonov G.V. *Properties of Elements. Part 1. Physical Properties. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
 33. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.).
 34. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
 35. Kieffer R., Benesovsky F. *Hartmetalle*. Vienna: Springer-Verlag, 1965. (In Germ.) (Russ. ed.: Kieffer R., Benesovsky F. *Tverdye materialy*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 384 p.) <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8127-0>
 36. Kislyi P.S., Kuzenkova M.A., Bodnaruk N.I., Grabchuk B.L. *Boron Carbide*. Kiev: Naukova Dumka, 1988, 216 p. (In Russ.).
 37. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belovus O.A. Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
 38. Cirakoglu M., Bhaduri S., Bhaduri S.B. Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti–B binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002, vol. 347, no. 1-2, pp. 259–265. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00499-1](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00499-1)
 39. Hwang J., Lee J.K. Preparation of TiB₂ powders by mechanical alloying. *Materials Letters*. 2002, vol. 54, no. 1, pp. 1–7. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00526-2](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00526-2)
 40. Tang W.-M., Zheng Z.-X., Wu Y.-C., Wang J.-M., Lu J., Liu J.-W. Synthesis of TiB₂ nanocrystalline powder by mechanical alloying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, vol. 16, no. 3, pp. 613–617. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60108-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60108-8)
 41. Calka A., Oleszak D. Synthesis of TiB₂ by electric discharge assisted mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, vol. 440, no. 1-2, pp. 346–348. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.073>
 42. Makarenko G.N., Krushinskaya L.A., Timofeeva I.I., Matsera V.E., Vasil'kovskaya M.A., Uvarova I.V. Formation features of diborides of transition metals of IV–VI groups during mechanochemical synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2014, no. 9/10, pp. 24–32. (In Russ.).
 43. Peters J.S., Cook B.A., Haringa J.L., Russell A.M. Microstructure and wear resistance of low temperature hot pressed TiB₂. *Wear*. 2009, vol. 266, no. 11-12, pp. 1171–1177. <http://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.027>
 44. Tayeh T., Douin J., Jouannigot S., Zakhour M., Nakh M., Silvain J.-F., Bobet J.-L. Hardness and Young's modulus behavior of Al composites reinforced by nanometric TiB₂ elaborated by mechanosynthesis. *Materials Science and Engineering: A*. 2014, vol. 591, pp. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.065>

45. Millet R., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 . Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia // *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31. P. 351–355. <http://doi.org/10.1007/BF01139151>
46. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 194. P. 219–224. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
47. Смирнягина Н.Н., Цыренжапов Б.Б., Милонов А.С. Фазовые равновесия в системах Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, V) // *Журнал физической химии*. 2006. Т. 80. № 11. С. 2081–2086.
48. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J. Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 362. No. 1-2. P. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00523-9)
49. Huang B., Chen S., Yao Z., Zhang M., Jing Y., Li B., Xiong W. Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling // *Powder Technology*. 2015. Vol. 275. P. 69–76. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.025>
50. Yu J., Ma L., Zhang Y., Gong H., Zhou L. Synthesis of TiB_2 powders via carbothermal reduction of TiO_2 , HBO_2 and carbon black // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 4. P. 5512–5516. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.108>
51. Kang S.H., Kim D.J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. No. 2-3. P. 715–718. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.053>
52. Zhang H., Li F. Preparation and microstructure evolution of diboride ultrafine powder by sol-gel and microwave thermal reduction method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008. Vol. 45. No. 2. P. 205–211. <http://doi.org/10.1007/s10971-007-1656-1>
53. Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction // *Journal of Materials Science Letters*. 2001. Vol. 20. P. 1619–1622. <http://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
54. Nekahi A., Firoozi S. Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles // *Materials Research Bulletin*. 2011. Vol. 46. No. 9. P. 1377–1383. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.013>
55. Nasiri-Tabrizi B., Adhami T., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 5. P. 7345–7354. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.078>
56. Zarrinpoor H., Firoozi S., V. Milani V. Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 9. P. 11217–11223. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.032>
57. Ipekçi M., Acar S., Elmadağlı M., Hennicke J., Balci Ö., Somer M. Production of TiB_2 by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 2. P. 2039–2045. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.174>
58. Javadi A., Pan S., Cao C., Yao G., Li X. Facile synthesis of 10 nm surface clean TiB_2 nanoparticles // *Materials Letters*. 2018. Vol. 229. P. 107–110. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.054>
59. Nozari A., Ataie A., Neshmati-Manesh S. Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route // *Materials Characterization*. 2012. Vol. 73. P. 96–103. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.003>
60. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Xu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56. No. 5. P. 2440–2447. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
61. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis // *Journal of Materials Research*. 1995. Vol. 10. No. 2. P. 353–361. <http://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>
45. Millet R., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 . Influence of a mechano-chemical treatment on the borothermic reduction of titania and zirconia. *Journal of Materials Science*. 1996, vol. 31, pp. 351–355. <http://doi.org/10.1007/BF01139151>
46. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, pp. 219–224. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
47. Smirnyagina N.N., Tsyrenzhapov B.B., Milonov A.S. Phase equilibria in the Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, and V) systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006, vol. 80, no. 11, pp. 1855–1859.
48. Krishnarao R.V., Subrahmanyam J. Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3 . *Materials Science and Engineering: A*. 2003, vol. 362, no. 1-2, pp. 145–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00523-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00523-9)
49. Huang B., Chen S., Yao Z., Zhang M., Jing Y., Li B., Xiong W. Study of carbothermal synthesis of TiB_2 assisted by extended high-energy milling. *Powder Technology*. 2015, vol. 275, pp. 69–76. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.025>
50. Yu J., Ma L., Zhang Y., Gong H., Zhou L. Synthesis of TiB_2 powders via carbothermal reduction of TiO_2 , HBO_2 and carbon black. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 4, pp. 5512–5516. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.108>
51. Kang S.H., Kim D.J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, vol. 27, no. 2-3, pp. 715–718. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.053>
52. Zhang H., Li F. Preparation and microstructure evolution of diboride ultrafine powder by sol-gel and microwave thermal reduction method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008, vol. 45, no. 2, pp. 205–211. <http://doi.org/10.1007/s10971-007-1656-1>
53. Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction. *Journal of Materials Science Letters*. 2001, vol. 20, pp. 1619–1622. <http://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
54. Nekahi A., Firoozi S. Effect of KCl, NaCl and $CaCl_2$ mixture on volume combustion synthesis of TiB_2 nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2011, vol. 46, no. 9, pp. 1377–1383. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.05.013>
55. Nasiri-Tabrizi B., Adhami T., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of processing parameters on the formation of TiB_2 nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 5, pp. 7345–7354. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.078>
56. Zarrinpoor H., Firoozi S., V. Milani V. Ignition and chemical mechanisms of volume combustion synthesis of titanium diboride. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 9, pp. 11217–11223. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.032>
57. Ipekçi M., Acar S., Elmadağlı M., Hennicke J., Balci Ö., Somer M. Production of TiB_2 by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 2, pp. 2039–2045. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.174>
58. Javadi A., Pan S., Cao C., Yao G., Li X. Facile synthesis of 10 nm surface clean TiB_2 nanoparticles. *Materials Letters*. 2018, vol. 229, pp. 107–110. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.054>
59. Nozari A., Ataie A., Neshmati-Manesh S. Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route. *Materials Characterization*. 2012, vol. 73, pp. 96–103. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.003>
60. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Xu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process. *Inorganic Chemistry*. 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2440–2447. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
61. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid synthesis of transition-metal borides by solid-state metathesis. *Journal of Materials Research*. 1995, vol. 10, no. 2, pp. 353–361. <http://doi.org/10.1557/JMR.1995.0353>

62. Rabiezadeh A., Hadian A.M., Ataie A. Synthesis and sintering of TiB₂ nanoparticles // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. No. 10. Part A. P. 15775–15782. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.102
63. Kim J.W., Shim J.-H., Ahn J.-P., Cho Y.W., Kim J.-H., Oh K.H. Mechanochemical synthesis and characterization of TiB₂ and VB₂ nanopowders // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. No. 16. P. 2461–2464. [http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022)
64. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом // Порошковая металлургия. 1973. № 10. С. 1–5.
65. ГОСТ 5744 – 85. Материалы шлифовальные из карбида бора. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1998. 12 с.
66. ГОСТ 7885 – 86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1987. 22 с.
67. Левинский Ю.В., Петров А.П. Получение порошков легированного диборида титана // Порошковая металлургия. 1993. № 6. С. 20–24.
68. Subramanian C., Murthy T.S.R.Ch., Suri A.K. Synthesis and consolidation of titanium diboride // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2007. Vol. 25. No. 4. P. 345–350. [http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003)
69. Fard H.S.P., Baharvandi H. Preparation of titanium diboride powders from titanium alkoxide and boron carbide powder // *Bulletin of Materials Science*. 2011. Vol. 34. Article 883. [http://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y](https://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y)
70. Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H. Carbothermal reduction synthesis of TiB₂ ultrafine powders // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 3. P. 3916–3920. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059)
71. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. No. 3. P. 3212–3217. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146)
72. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. No. 8. P. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
73. Крутский Ю.Л., Непочатов Ю.К., Пель А.Н., Сквородин И.Н., Дюкова К.Д., Крутская Т.М., Кучумова И.Д., Матц О.Э., Тюрин А.Г., Эмурлаева Ю.Ю., Подрябинкин С.И. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 719–727. [http://doi.org/10.1134/S0044461819060045](https://doi.org/10.1134/S0044461819060045)
74. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. No. 11. P. 1237–1248. [http://doi.org/10.1002/esp.261](https://doi.org/10.1002/esp.261)
75. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков, Г.В. Галевский, Г.Г. Крушенко, В.Т. Борисов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 384 с.
76. Cheng Y., Shigeta M., Choi S., Watanabe T. Formation mechanism of titanium diboride nanoparticles by RF induction thermal plasma // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 183. P. 483–491. [http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040)
77. Yeh C.L., Wang H.J. Combustion synthesis of vanadium borides // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. No. 7. P. 3257–3261. [http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004)
78. Rhodes C., Stuart J., Lopez R., Li X., Waje M., Mullings M., Lau J., Licht S. Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 293. P. 244–252. [http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071)
79. Solov'ev N.E., Makarov V.S., Meshchaninova L.N., Ugai Ya.A. Interaction of oxides of 3d transition metals with boron // *Journal of*
62. Rabiezadeh A., Hadian A.M., Ataie A. Synthesis and sintering of TiB₂ nanoparticles. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, no. 10, part A, pp. 15775–15782. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.102
63. Kim J.W., Shim J.-H., Ahn J.-P., Cho Y.W., Kim J.-H., Oh K.H. Mechanochemical synthesis and characterization of TiB₂ and VB₂ nanopowders. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, no. 16, pp. 2461–2464. [http://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022)
64. Karasev A.I. Production of powders of technical titanium, zirconium, chromium and tungsten borides by borocarbide method. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1973, no. 10, pp. 1–5. (In Russ.).
65. GOST 5744 – 85. *Materials grinding from boron carbide. Technical conditions*. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1998, 12 p. (In Russ.).
66. GOST 7885 - 86. *Technical carbon for rubber production. Technical conditions*. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1987, 22 p. (In Russ.).
67. Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Preparation of powders from doped titanium diboride. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 6, pp. 20–24. (In Russ.).
68. Subramanian C., Murthy T.S.R.Ch., Suri A.K. Synthesis and consolidation of titanium diboride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2007, vol. 25, no. 4, pp. 345–350. [http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.09.003)
69. Fard H.S.P., Baharvandi H. Preparation of titanium diboride powders from titanium alkoxide and boron carbide powder. *Bulletin of Materials Science*. 2011, vol. 34, article 883. [http://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y](https://doi.org/10.1007/s12034-011-0209-y)
70. Yu J., Ma L., Abbas A., Zhang Y., Gong H., Wang X., Zhou L., Liu H. Carbothermal reduction synthesis of TiB₂ ultrafine powders. *Ceramics International*. 2016, vol. 42, no. 3, pp. 3916–3920. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.059)
71. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. Synthesis of fine dispersed titanium diboride from nanofibrous carbon. *Ceramics International*. 2017, vol. 43, no. 3, pp. 3212–3217. [http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146)
72. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 8, pp. 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
73. Krutskii Yu.L., Nepochatov Yu.K., Pel' A.N., Skovorodin I.N., Dyukova K.D., Krutskaya T.M., Kuchumova I.D., Matts O.E., Tyurin A.G., Emurlaeva Yu.Yu., Podryabinkin S.I. Synthesis of polydisperse boron carbide and synthesis of a ceramic on its basis. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019, vol. 92, no. 6, pp. 750–758. [http://doi.org/10.1134/S0044461819060045](https://doi.org/10.1134/S0044461819060045)
74. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, no. 11, pp. 1237–1248. [http://doi.org/10.1002/esp.261](https://doi.org/10.1002/esp.261)
75. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultrafine Powders and Their Application for the Modification of Metals and Alloys*. Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995, 384 p. (In Russ.).
76. Cheng Y., Shigeta M., Choi S., Watanabe T. Formation mechanism of titanium diboride nanoparticles by RF induction thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol. 183, pp. 483–491. [http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.040)
77. Yeh C.L., Wang H.J. Combustion synthesis of vanadium borides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, no. 7, pp. 3257–3261. [http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004)
78. Rhodes C., Stuart J., Lopez R., Li X., Waje M., Mullings M., Lau J., Licht S. Evaluation of properties and performance of nanoscopic materials in vanadium diboride/air batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, vol. 293, pp. 244–252. [http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.071)
79. Solov'ev N.E., Makarov V.S., Meshchaninova L.N., Ugai Ya.A. Interaction of oxides of 3d transition metals with boron. *Journal of*

- Alloys and Compounds. 1992. Vol. 178. No. 1-2. P. 131–138. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90254-7](http://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90254-7)
80. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. Термодинамический анализ синтеза боридов ванадия на поверхности углеродистых сталей в вакууме // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 63–67.
 81. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. Термодинамическое моделирование процесса синтеза боридов переходных металлов в вакууме // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 1. С. 48–54. <http://10.1023/A:1013699326953>
 82. Марковский Л.Я., Векшина Н.В., Безрук Е.Т., Сухарева Г.Е., Воеводская Т.К. Магнийтермический метод получения боридов металлов // Порошковая металлургия. 1969. № 5. С. 13–18.
 83. Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y. Low-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium diboride // Materials Letters. 2004. Vol. 58. No. 22-23. P. 2890–2892. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.013>
 84. Меерсон Г.А., Самсонов Г.В. Вакуумтермическое получение боридов тугоплавких металлов // Журнал прикладной химии. 1954. Т. 27. № 10. С. 1115–1120.
 85. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В., Никулина А.А., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С. Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1579–1585. <http://doi.org/10.1134/S1070427217100044>
 - Alloys and Compounds. 1992, vol. 178, no. 1-2, pp. 131–138. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90254-7](http://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90254-7)
 80. Smirnyagina N.N., Sizov I.G., Semenov A.P., Vandanov A.G. Thermodynamic analysis of vanadium borides synthesis on surface of carbon steels in vacuum. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2001, no. 2, pp. 63–67. (In Russ.)
 81. Smirnyagina N.N., Sizov I.G., Semenov A.P. Thermodynamic modeling of the vacuum synthesis of transition-metal borides. *Inorganic Materials*. 2002, vol. 38, no. 1, pp. 39–44. <http://10.1023/A:1013699326953>
 82. Markovskii L.Ya., Vekshina N.V., Bezruk E.T., Sukhareva G.E., Voevodskaya T.K. Magnesium-thermal method for obtaining metal borides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1969, no. 5, pp. 13–18. (In Russ.)
 83. Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y. Low-temperature synthesis of nanocrystalline vanadium diboride. *Materials Letters*. 2004, vol. 58, no. 22-23, pp. 2890–2892. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.013>
 84. Meerson G.A., Samsonov G.V. Vacuum-thermal production of refractory metals borides. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1954, vol. 27, no. 10, pp. 1115–1120. (In Russ.)
 85. Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Popov M.V., Netskina O.V., Nikulina A.A., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S. Synthesis of highly dispersed zirconium diboride for fabrication of special-purpose ceramic. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017, vol. 90, no. 10, pp. 1579–1585. <http://doi.org/10.1134/S1070427217100044>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Юрий Леонидович Крутский, к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Нина Юрьевна Черкасова, к.т.н., младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-5603-7852
E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: gudymatan@mail.ru

Ольга Владимировна Нецкина, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории исследования гидридных соединений, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, старший преподаватель кафедры физической химии, Новосибирский государственный университет
ORCID: 0000-0002-2323-7372
E-mail: netskina@catalysis.ru

Татьяна Михайловна Крутская, к.х.н., доцент кафедры физики и химии, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
ORCID: 0000-0001-8003-4523
E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Yurii L. Krutskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0003-2524-4143
E-mail: krutskii@yandex.ru

Nina Yu. Cherkasova, Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-5603-7852
E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

Tat'yana S. Gudyma, Postgraduate of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”, Novosibirsk State Technical University
E-mail: gudymatan@mail.ru

O'l'ga V. Netskina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydride Investigation, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Senior Lecturer of the Chair “Physical Chemistry”, Novosibirsk State University
ORCID: 0000-0002-2323-7372
E-mail: netskina@catalysis.ru

Tat'yana M. Krutskaya, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Prof. of the Chair of Physics and Chemistry, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering
ORCID: 0000-0001-8003-4523
E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2020
 После доработки 12.12.2020
 Принята к публикации 20.12.2020

Received 14.07.2020
 Revised 12.12.2020
 Accepted 20.12.2020



К 70-ЛЕТИЮ АНАТОЛИЯ АЛЕКСЕЕВИЧА БАБЕНКО



13 февраля 2021 года исполняется 70 лет доктору технических наук, член-корреспонденту Российской инженерной академии, главному научному сотруднику, руководителю научного отдела Черной металлургии Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Почетному металлургу Анатолию Алексеевичу Бабенко.

Бабенко Анатолий Алексеевич закончил Завод-ВТУЗ при Карагандинском металлургическом комбинате (КарМК) в 1973 году по специальности «Металлургия черных металлов». С 1973 по 1978 гг. работал на КарМК в конвертерном цехе подручным разлильщика металла и в Центральной заводской лаборатории комбината старшим инженером. После окончания очной аспирантуры на кафедре металлургии стали Московского института стали и сплавов и защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук работал в опорной лаборатории УралНИИЧМ заведующим сектором сталеплавильного производства. В 1987 году после прохождения по конкурсу назначен заведующим лабораторией физико-химии сталеплавильных процессов Химико-металлургического института АН Каз. ССР и с 1996 по 2000 годы – заместитель директора института по научной работе. В 1999 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Физико-химические, теплофизические и технологические особенности окислительных процессов в большегрузных конвертерах при переделе чугунов с широким диапазоном содержания фосфора».

С 2001 года работал в ОАО «Уральский институт металлов» заместителем генерального директора, исполнительным директором института проблем переработки природнолегированных и техногенных материалов (2001 – 2005 гг.) и НИЦ металлургии стали и ферросплавов (2006 – 2011 гг.). С 2012 г. – ведущий научный сотрудник, главный научный сотрудник, руководитель научного отдела Института металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук. С 2007 по 2019 гг. – профессор кафедры металлургии железа и сплавов УрФУ им. Первого президента России Б.Н. Ельцина (по совместительству).

Бабенко А.А. – специалист в области теории и технологии сталеплавильных процессов и материаловедения. Под его руководством выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований термодинамики реакции окисления фосфора в металле под шлаками с широким диапазоном химического состава и макрокинетики окислительных процессов в высокотемпературной твердожидкофазной металлической системе, физико-химических свойств и структуры шлаков систем $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, особенностей формирования фазового и структурного состояния, неметаллических включений и механических свойств конструкционных сталей, микрорегированных бором. Разработаны инновационные технологические решения комплексной металлургической переработки фосфористых чугунов в большегрузных кислородных конвертерах, рациональные составы высокомагнезиальных шлаков для условий конвертерного и электросталеплавильного процессов производства стали и инновационные технологические решения производства экономнолегированных борсодержащих конструкционных сталей с низким содержанием серы, в том числе для труб большого диаметра с высокими прочностными свойствами.

Бабенко А.А. – лауреат Премии Правительства РФ за 2018 год в области науки и техники. Является автором более 300 научных работ, из них 3 монографии, 1 учебное пособие и 40 авторских свидетельств СССР, патентов РФ и Республики Казахстан.

В течении многих лет Анатолий Алексеевич является автором нашего издания.

Редколлегия и редакция журнала, коллеги и друзья сердечно поздравляют Анатолия Алексеевича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, благополучия и дальнейших творческих успехов на благо российской науки!

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Протопопов Е.В., *заместитель главного редактора*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Бащенко Л.П., *заместитель ответственного секретаря*

Потапова Е.Ю., *заместитель главного редактора по развитию*

Запольская Е.М., *ведущий редактор*

Киселева Н.Н., *ведущий редактор*

Расенец В.В., *верстка, иллюстрации*

Кузнецов А.А., *системный администратор*

Острогорская Г.Ю., *менеджер по работе с клиентами*

Подписано в печать 25.02.2021. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,25. Заказ 12260. Цена свободная.

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

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

DESIGN FEATURES OF THERMAL FURNACE WITH A DRUM MECHANISM FOR BLANKS TRANSPORTATION

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS WHEN FORMING A WELDED JOINT FROM RAIL STEEL. REPORT 1.
THERMOKINETIC DIAGRAM OF DECOMPOSITION OF SUPERCOOLED AUSTENITE OF R350LHT RAIL STEEL

APPLICATION OF IONIC THEORY TO CALCULATE SULFIDE CAPACITY OF SLAGS

NATURE OF DUST AND SMOKE GENERATION DURING GAS-OXYGEN BLASTING IN CONVERTER BATH

DETERIORATION OF SURFACE LAYERS OF TUNGSTEN AND STEEL-CONTAINING MATERIALS IN CURRENT COLLECTION
SLIDING AGAINST MOLYBDENUM

INCREASE OF ALLOYS FUNCTIONAL PROPERTIES BY ELECTRONIC BEAM PROCESSING

NON-METALLIC INCLUSIONS IN DIFFERENT ZONES OF CRYSTALLIZATION OF E90KhAF RAIL STEEL

CALCULATION OF TEMPERATURE AND THERMOELASTIC STRESSES IN BACKUPS WITH COLLARS OF THE UNIT OF
COMBINED CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION IN STEEL BILLETS PRODUCTION. REPORT 2

DIBORIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 1. TITANIUM AND
VANADIUM DIBORIDES

TO THE 70TH ANNIVERSARY OF ANATOLII ALEKSEEVICH BABENKO