

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64 Номер 3 2021

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

СИСТЕМНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИНТЕНСИВНОСТЬ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
И НИКЕЛЯ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО
СОСТОЯНИЯ, ОБУСЛОВИВШИЕ СНИЖЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ 18Cr-10Ni

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАФИТИЗИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ
ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ В УСЛОВИЯХ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО РАССЕЯНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64, Номер 3, 2021

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 64, Number 3, 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

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

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

Григорьев 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

Куринов 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

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@sisu.ru

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

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 «ВНИИМТМаш», г. Москва

Симонов 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 Гуоц, 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

Шежуков О.Ю., д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург

Шпайдель М.О., д.т.н., 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

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.

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».

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@isis.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., Academician of RAS, Bauman STU, 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. Mendeleyev 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 RAS, 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, Sydney, 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

- Бельский С.М., Шопин И.И., Шкарин А.Н. Об адекватности параметров профиля поперечного сечения полосы. Сообщение 2. Локальные утолщения и утонения 171
- Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков 178
- Савельев С.Г., Кондратенко М.Н. Системное исследование технологических параметров, определяющих интенсивность агломерационного процесса 184

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

- Шешуков О.Ю., Егизарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака 192

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Термодинамика растворов азота в жидком никеле 200
- Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование восстановления железа и никеля из оксидных расплавов 206
- Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов в среде монооксида углерода 211
- Винокуров Е.Г., Фарафонов В.В., Мешалкин В.П. Высокоэнтропийные сплавы и периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева 214

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Костина М.В., Криворотов В.И., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Мурадян С.О. Особенности химического состава и структурно-фазового состояния, обусловившие снижение коррозионной стойкости деталей из стали 18Cr-10Ni 217
- Чжан Юн-Цзюнь Анализ микроструктуры графитизированной стали после деформации сжатием в условиях комнатной температуры методом дифракции обратно рассеянных электронов ... 230

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Одиноков В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И., Александров С.Ю. Моделирование нового способа подачи и перемешивания жидкого металла в кристаллизаторе установки непрерывной разливки стали 237

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Bel'skii S.M., Shopin I.I., Shkarin A.N. On adequacy of parameters of strip cross-section profile. Part 2. Local thickenings and thinnings .. 171
- Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluorammonium method of titanium slag processing 178
- Savel'ev S.G., Kondratenko M.N. Technological parameters determining the sintering process intensity 184

ECOLOGY AND RATIONAL USE
OF NATURAL RESOURCES

- Sheshukov O.Yu., Egiazar'yan D.K., Lobanov D.A. Wasteless processing of ladle furnace and electric arc furnace slag 192

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid nickel 200
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Tyushnyakov S.N. Thermodynamic simulation of iron and nickel reduction from oxide melts 206
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions during iron reduction from oxides in carbon monoxide environment 211
- Vinokurov E.G., Farafonov V.V., Meshalkin V.P. High-entropy alloys and the periodic table of elements 214

MATERIAL SCIENCE

- Kostina M.V., Krivorotov V.I., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Muradyan S.O. Features of chemical composition and structural-phase state decreasing corrosion resistance of parts from 18Cr-10Ni steel 217
- Zhang Yong-jun EBSD analysis of graphitized steel microstructure after compression deformation at room temperature 230

INFORMATION TECHNOLOGIES
AND AUTOMATIC CONTROL IN FERROUS METALLURGY

- Odinokov V.I., Dmitriev E.A., Evstigneev A. I., Aleksandrov S.Yu. Simulation of a new method for supplying and stirring liquid metal in a CCM mold 237



Оригинальная статья

УДК 621.771.068

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-171-177



ОБ АДЕКВАТНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОФИЛЯ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ПОЛОСЫ. СООБЩЕНИЕ 2. ЛОКАЛЬНЫЕ УТОЛЩЕНИЯ И УТОНЕНИЯ

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

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

Аннотация. В настоящее время профиль поперечного сечения прокатываемой полосы принято характеризовать такими геометрическими параметрами, как клиновидность, выпуклость, разнотолщинность, смещение выпуклости, прикормочная клиновидность, при этом некоторые являются избыточными. Методики расчета величин этих параметров известны и общеприняты. Однако существуют такие особенности профиля поперечного сечения прокатываемых полос, как локальные или местные утолщения/утонения, методики расчета величин которых не являются общепринятыми. Практически каждая научная школа прокатчиков или специалисты прокатных производств пользуются собственными методиками, которые зачастую дают неодинаковые результаты для одинаковых профилей поперечного сечения. Проблема идентификации и вычисления параметров локальных утолщений/утонений профиля поперечного сечения прокатываемых полос заключается в определении так называемого «нулевого уровня», превышение/занижение которого является признаком локального утолщения/утонения. В представленной работе продолжены анализ точности и адекватности расчета параметров профиля поперечного сечения прокатываемых полос применительно к локальным утолщениям/утонениям, а также новая методика, основанная на статистических методах. Целевой функцией, которой должно соответствовать распределение толщины по ширине прокатываемой полосы, является симметричная квадратичная парабола. Однако фактическое распределение всегда отличается от целевого в силу ряда причин, к которым относится, в частности, кольцевой износ рабочих валков. На первом шаге в предлагаемой методике с помощью процедуры Уолтера-Шухарта (контрольные карты Шухарта) отсеиваются как выбросы значения толщины полосы, резко отличающиеся от целевого распределения. Однако поскольку без исключения нелинейной (параболической) составляющей измеренного профиля поперечного сечения применять эту процедуру нельзя, она применяется к первой производной функции распределения толщины профиля поперечного сечения. Для определения «нулевого уровня», после вычисления верхней и нижней границ допустимых значений первой производной, отсеиваются все значения толщины, связанные с этими выбросами. Результатом итерационного процесса является «нулевой уровень», относительно которого вычисляются параметры локальных утолщений/утонений.

Ключевые слова: тонколистовая прокатка, профиль поперечного сечения полосы, локальное утолщение, процедура Уолтера-Шухарта, предсказательный интервал

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

Для цитирования: Бельский С.М., Шопин И.И., Шкарин А.Н. Об адекватности параметров профиля поперечного сечения полосы. Сообщение 2. Локальные утолщения и утонения // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 171–177. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-171-177>

Original article

ON ADEQUACY OF PARAMETERS OF STRIP CROSS-SECTION PROFILE. PART 2. LOCAL THICKENINGS AND THINNINGS

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

Lipetsk State Technical University (30 Moskovskaya Str., Lipetsk 398600, Russian Federation)

Abstract. At present, the cross-section profile of the rolled strip is characterized by geometrical parameters such as wedge, convex, difference of thickness, displacement of convex, and edge wedge. Some of these parameters are redundant. Techniques for calculating the values of these parameters are known and generally accepted. However, there are features of the cross-section profile of rolled strips, such as local thickenings/thinnings, the methods of calculating values of which are not common: practically every scientific school of rolling scientists or specialists of rolling production use their own techniques, which often produce different results for the same cross-section profiles. The problem of identifying and calculating the local thickenings/thinnings parameters of the rolled strips cross-section profile is to define a so-called “zero level”, the excess/understatement of which is a sign of local thickenings/thinnings. The paper continues to analyze the accuracy and adequacy of the calculation of the cross-section profile parameters of rolled strips for local thickenings/thinnings. A new method based on statistical methods is proposed. The target function that the thickness distribution across the width of the rolled strip must correspond to is a symmetrical quadratic parabola. However, the actual distribution is always different from the target one for a number of reasons, such as ring wear of the work rolls. In the first step, in the proposed technique, the Walter-Shuhart procedure (control

cards) eliminates as emissions of strip thickness values that are dramatically different from the target distribution. But since without excluding the nonlinear (parabolic) component of the measured cross-section profile this procedure cannot be applied, it applies to the first derivative of the cross-section profile thickness distribution function. To determine the “zero level,” after calculating the upper and lower limits of the allowed values of the first derivative, all thicknesses associated with these emissions were eliminated. The result of the repetitive process is a “zero level” according to which the local thickening/thinning parameters are calculated.

Keywords: thin sheet rolling, strip’s cross-section profile, local thickening, Walter–Shuhart procedure, predictive interval

Funding: The work was supported by the RFBR, project No. 19-38-90257.

For citation: Bel’skii S.M., Shopin I.I., Shkarin A.N. On adequacy of parameters of strip cross-section profile. Part 2. Local thickenings and thinnings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 171–177. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-171-177>

ВВЕДЕНИЕ

Холоднокатанные полосы могут последовательно прокатываться из горячекатаных на нескольких прокатных станах. Каждая прокатка называется переделом, полосу перед прокаткой называют подкатом, а после прокатки – полосой. Дефекты профиля поперечного сечения подката оказывают существенное влияние на плоскостность полосы, а в отдельных случаях могут приводить к обрывам в линии стана [1 – 5]. Для предупреждения появления дефектов полос в процессе прокатки и их устранения после прокатки применяют различные способы, включая элементы асимметричной прокатки и правку в многороликовых машинах [6 – 23].

Наиболее критичным для последующих переделов дефектом горячекатаных стальных полос являются локальные или местные утолщения. Этот дефект невозможно устранить и весьма затруднительно компенсировать при дальнейшей холодной прокатке:

– если локальное утолщение находится в средней части подката, то оно может выкатываться в дефект плоскостности «местная коробоватость», которую часто называют «желоб»;

– если же утолщение прикромочное, то оно может выкатываться в мелкую краевую волнистость, которую прокатчики иногда называют «рюшка».

Проявление дефектов плоскостности при прокатке горячекатаных полос с локальными утолщениями зависит от высоты и ширины этих утолщений, которые не должны превышать предельных величин, установленных в технологических инструкциях и/или регламентах.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ЛОКАЛЬНЫХ УТОЛЩЕНИЙ ЛИСТА

В настоящее время методики расчета геометрических параметров локальных утолщений не являются общепринятыми. Практически каждая научная школа прокатчиков или специалисты прокатных производств пользуются собственными методиками, которые зачастую дают неодинаковые результаты для одинаковых профилей поперечного сечения. Рассмотрим некоторые известные методики расчета геометрических параметров локальных утолщений горячекатаных полос.

Одна из методик [24] определяет локальное утолщение $\Delta h_{\text{лу}}$ как максимальное превышение толщины в какой-либо точке сечения по ширине полосы $h_{x_{\text{max}}}$ от толщин соседних участков h_x , измеренных на расстоянии 50 мм от этой точки: $\Delta h_{\text{лу}} = h_{x_{\text{max}}} - h_x$.

Очевидным недостатком такого подхода является использование некоего фиксированного расстояния (50 мм), что может привести к значительным искажениям определения абсолютной величины локального утолщения.

Другим способом определения локальных утолщений является измерение превышения фактической толщины полосы над уровнем, определяемым различными функциями, аппроксимирующими профиль поперечного сечения [25 – 27]. Этот способ позволяет локализовать выявленные утолщения и определять их ширину. Однако существует фундаментальный недостаток такого подхода, заключающийся в том, что метод наименьших квадратов, с помощью которого определяются аппроксимационные функции, чувствителен к большим выбросам и шумам измерительной системы, и под их влиянием параболическая аппроксимация может существенно изменяться. Кроме того, этот эффект увеличивает вероятность ошибок первого и второго рода – определять локальные утолщения там, где они фактически отсутствуют, и не выявлять локальные утолщения там, где они фактически есть.

Еще один способ выявления локальных утолщений реализуется путем анализа расположения максимумов и минимумов сглаженной кривой профиля поперечного сечения [28]. Преимущество этого способа заключается в том, что расположение, высота и ширина локального утолщения определяются без использования метода наименьших квадратов, т. е. способ не чувствителен к выбросам и шумам измерительной системы. Однако в данном случае изначально предполагается, что профиль поперечного сечения не имеет локальных утонений, и в качестве «нулевого уровня» отсчета высоты и ширины локальных утолщений определяются локальные минимумы. В то же время из практики известно, что локальные утонения характерны для кромок полосы. Также локальные утонения могут проявляться в условиях значительного локального разогрева рабочих валков, например, вследствие неисправности системы охлаждения. В таких условиях этот способ

выявления локальных утолщений может завышать их абсолютную ширину и высоту.

Предлагаемая методика позволяет определить «нулевой уровень» профиля поперечного сечения прокатываемой полосы, относительно которого будут вычисляться параметры локальных утолщений/утощений, и включает три этапа. Первый этап – отсев грубых отклонений в измерениях профиля поперечного сечения без использования методов аппроксимации. Второй этап – итерационный отсев отклонений в измерениях профиля поперечного сечения с использованием аппроксимации и предсказательного интервала. Третий этап – идентификация локальных утолщений/утощений профиля поперечного сечения.

КОНТРОЛЬНЫЕ КАРТЫ ШУХАРТА

Для первого этапа наилучшим образом подходит статистическая процедура «Контрольные карты Шу-

харта» [29], однако без исключения параболической составляющей в измерениях толщины профиля поперечного сечения применять эту процедуру нельзя. Параболическая составляющая измерений профиля поперечного сечения убирается методом численного дифференцирования.

Для этого сначала с помощью теоремы центрального предела [30] сглаживаем эпюру профиля поперечного сечения, применив метод скользящего среднего. Достаточная гладкость зависимости достигается при размере окна скольжения, равном 8. Пример сглаживания фактических измерений толщины методом скользящего среднего представлен на рис. 1. Затем численным дифференцированием находим функцию первой производной сглаженной функции (рис. 2).

Далее, после исключения линейной составляющей и в соответствии с процедурой Волтера-Шухарта [31, 32], вычисляем краткосрочное среднеквадратическое отклонение, нижнюю и верхнюю границы:

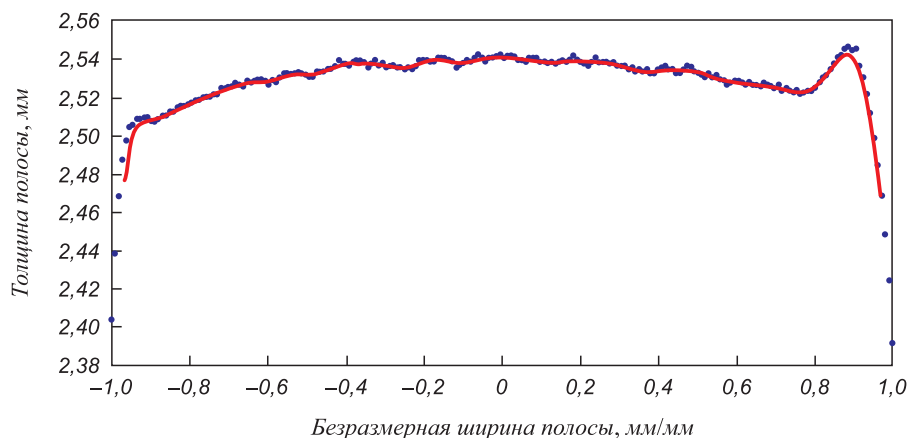


Рис. 1. Исходные измерения толщины полосы и сглаживание методом скользящего среднего:
 ● – первичные измерения толщины полосы; — – сглаженная толщина

Fig. 1. Initial measurements of strip thickness and smoothing by moving-average method:
 ● – primary measurements of the strip thickness; — – smoothed thickness

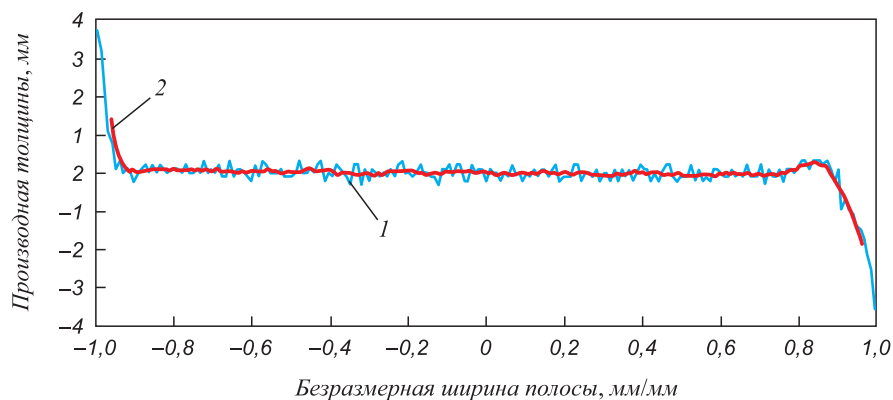


Рис. 2. Производная первого порядка сглаженной функции:
 1 – производная первого порядка по исходным данным; 2 – производная первого порядка по сглаженным данным

Fig. 2. First-order derivative of a smoothed function:
 1 – derivative of the first order according to the initial data; 2 – derivative of the first order according to the smoothed data

$$\sigma_{mr} = \frac{MR}{d_4(w)}, LCL = H - 3\sigma_{mr}, UCL = H + 3\sigma_{mr};$$

$$MR = \text{медиана} [MR_1, \dots, MR_{n-1}], MR_i = |y_{i+1} - y_i|,$$

где MR – скользящий размах; MR_i – размах между двумя соседними значениями производных y_{i+1} и y_i ; w – длина скользящего размаха, в общем случае равная 2; $d_4(w)$ – табличный коэффициент, определяемый из свойств распределения Стьюдента (для $w = 2$ принимает значение 0,954); H – медианное значение толщины в профиле; LCL и UCL – нижняя и верхняя границы.

Контрольная карта для первой производной представлена на рис. 3.

Отсеиваем значения производной, не попавшие в вычисленный интервал, и связанные с ними значения

толщины профиля поперечного сечения полосы. Таким образом, отфильтрованные толщины профиля являются результатом первого этапа.

ИТЕРАЦИОННЫЙ ОТСЕВ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ УТОЛЩЕНИЙ

Второй этап заключается в итерационном поиске «нулевого уровня». Методом наименьших квадратов находим параболическую аппроксимацию отфильтрованных значений толщины и вычисляем 95 %-ный предсказательный интервал. Отсеиваем все значения толщин, не попавшие в предсказательный интервал. Процедуру аппроксимации и отсеивания повторяем до тех пор, пока все оставшиеся значения толщины не окажутся внутри предсказательного интервала. Последняя

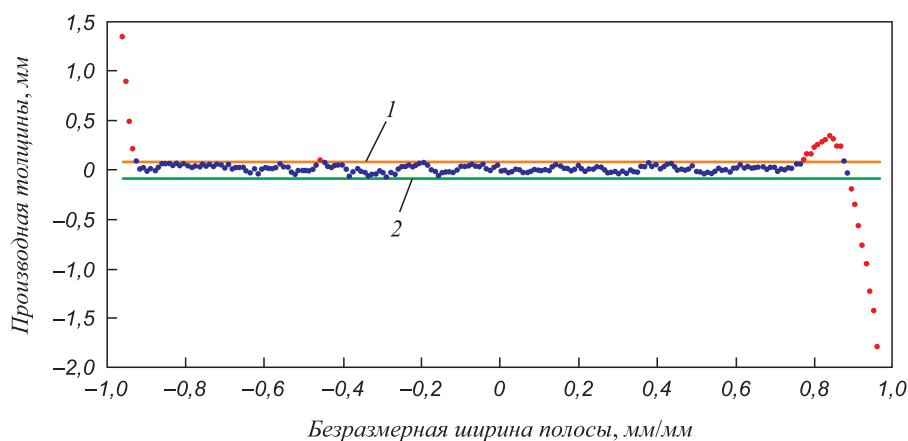


Рис. 3. Контрольная карта для первой производной:

1 – верхняя граница (UCL); 2 – нижняя граница (LCL); ● – значения производной, не попавшие в вычисленный интервал LCL

Fig. 3. Control chart for first-order derivative:

1 – upper boundary (UCL); 2 – lower boundary (LCL); ● – derivative values outside the calculated interval

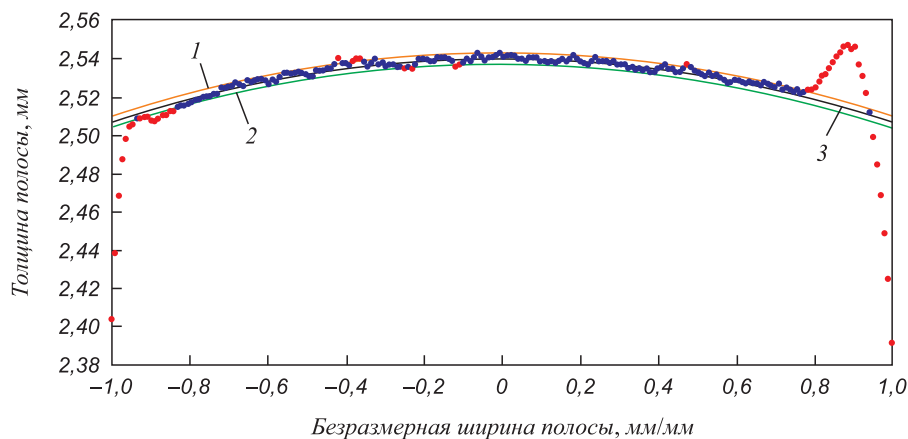


Рис. 4. «Нулевой уровень» и границы предсказательного интервала:

1 – верхняя граница предсказательного интервала; 2 – нижняя граница предсказательного интервала; 3 – параболическая аппроксимация; ● – локальные утолщения или утонения

Fig. 4. “Zero level” and the predictive interval boundaries:

1 – upper boundary of the predictive interval; 2 – lower boundary of the predictive interval; 3 – parabolic approximation; ● – local thickenings or thinnings

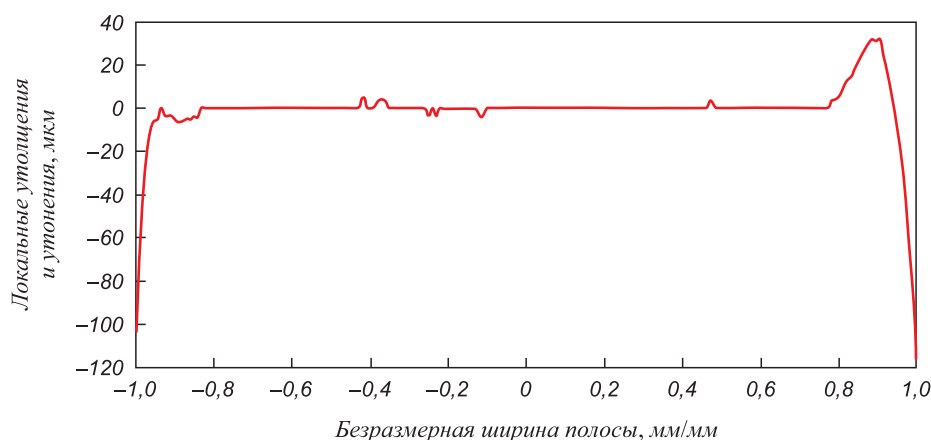


Рис. 5. Идентификация локальных утолщений и утонений профиля поперечного сечения

Fig. 5. Identification of local thickenings and thinnings of the cross-section profile

параболическая аппроксимация и есть искомый «нулевой уровень».

Третий этап – идентификация локальных утолщений и утонений профиля поперечного сечения полосы. Локальными утолщениями будем считать участки профиля поперечного сечения, толщина которых превышает верхнюю границу предсказательного интервала. Соответственно, локальные утонения – участки профиля поперечного сечения, толщина которых меньше нижней границы предсказательного интервала.

На рис. 4 показан «нулевой уровень» с границами участков локальных утолщений и утонений.

На рис. 5 показана диаграмма положения и размеров локальных утолщений и утонений. Если изме-

рение толщины находится внутри предсказательного интервала, то оно имеет «нулевой уровень» утолщений и утонений. Над и под «нулевым уровнем» изображены контуры и размеры локальных утолщений и утонений.

Выводы

Разработана методика выявления локальных утолщений/утонений профиля поперечного сечения полосы с использованием процедуры Уолтера-Шухарта (контрольные карты). Методика позволяет определять положение и размеры локальных утолщений/утонений профиля поперечного сечения полос.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Ginzburg V.B. *Flat-Rolled Steel Processes: Advanced Technologies*. CRC Press, 2009. 384 p.
- Ginzburg V.B. *Metallurgical Design of Flat Rolled Steels*. Marcel Dekker, 2005. 710 p.
- Roberts W.L. *Cold Rolling of Steel*. Marcel Dekker, 1978. 544 p.
- Бельский С.М., Коцарь С.Л., Поляков Б.А. Расчет распределения усилия прокатки по ширине полосы и остаточных напряжений в полосе вариационным методом // Известия вузов. Черная металлургия. 1990. № 10. С. 32–34.
- Бельский С.М., Шопин И.И. Математическая модель вероятности обрыва полосы при холодной прокатке // Черные металлы. 2020. № 3. С. 18–23.
- Muhin U., Belskij S., Makarov E., Koynov T. Simulation of accelerated strip cooling on the hot rolling mill run-out roller table // *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016. Vol. 10. No. 37. P. 305–311. <http://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.37.40>
- Shinkin V.N. The mathematical model of the thick steel sheet flattening on the twelve-roller sheet-straightening machine. Message 1. Curvature of sheet // *CIS Iron and Steel Review*. 2016. Vol. 12. P. 37–40. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2016.02.08>
- Hingole R.S. *Advances in Metal Forming: Expert System for Metal Forming*. Springer, 2015. 116 p.
- Lim Y., Venugopal R., Ulsoy A.G. *Process Control for Sheet-Metal Stamping Process Modeling, Controller Design and Stop-Floor Implementation*. Springer, 2014. 140 p.
- Predeleanu M., Gilormini P. *Advanced Methods in Materials Processing Defects*. Vol. 45. Elsevier Science, 1997. 422 p.
- Ginzburg V.B. *Flat-Rolled Steel Processes: Advanced Technologies*. CRC Press, 2009. 384 p.
- Ginzburg V.B. *Metallurgical Design of Flat Rolled Steels*. Marcel Dekker, 2005. 710 p.
- Roberts W.L. *Cold Rolling of Steel*. Marcel Dekker, 1978. 544 p.
- Bel'skii S.M., Kotsar' S.L., Polyakov B.A. Calculation of rolling force distribution along the strip width and residual stresses in a strip by variational method. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1990, no. 10, pp. 32–34. (In Russ.).
- Bel'skii S.M., Shopin I.I. Predictive mathematical model of strip breakage during cold rolling. *Chernye metall*. 2020, no. 3, pp. 18–23. (In Russ.).
- Muhin U., Belskij S., Makarov E., Koynov T. Simulation of accelerated strip cooling on the hot rolling mill run-out roller table. *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016, vol. 10, no. 37, pp. 305–311. <http://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.37.40>
- Shinkin V.N. The mathematical model of the thick steel sheet flattening on the twelve-roller sheet-straightening machine. Message 1. Curvature of sheet. *CIS Iron and Steel Review*. 2016, vol. 12, pp. 37–40. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2016.02.08>
- Hingole R.S. *Advances in Metal Forming: Expert System for Metal Forming*. Springer, 2015. 116 p.
- Lim Y., Venugopal R., Ulsoy A.G. *Process Control for Sheet-Metal Stamping Process Modeling, Controller Design and Stop-Floor Implementation*. Springer, 2014. 140 p.
- Predeleanu M., Gilormini P. *Advanced Methods in Materials Processing Defects*. Vol. 45. Elsevier Science, 1997. 422 p.

11. Wilko C.E. *Formability: A Review of Parameters and Processes that Control, Limit or Enhance the Formability of Sheet Metal*. Springer, 2011. 112 p.
12. Шинкин В.Н. Упрощенный метод расчета изгибающих моментов стального листа и реакций рабочих роликов в многороликовой правильной машине // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 10. С. 777–784. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-777-784>
13. Banabic D. *Multiscale Modeling in Sheet Metal Forming*. Springer, 2016. 405 p.
14. Spokoyny V., Dickhaus T. *Basics of Modern Mathematical Statistics*. Springer, 2015. 296 p.
15. Hu P., Ma N., Liu L.-Z., Zhu Y.-G. *Theories, Methods and Numerical Technology of Sheet Metal Cold and Hot Forming: Analysis, Simulation and Engineering Applications*. Springer, 2013. 224 p.
16. Lenard J.G. *Metal Forming Science and Practice*. Elsevier Science, 2002. 378 p.
17. Шинкин В.Н. Методика расчета геометрии стального листа при предварительной правке на семироликовой правильной машине // Известия вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 11. С. 793–798. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-11-793-798>
18. Шинкин В.Н. Расчет сил и моментов семироликовой правильной машины при предварительной правке стального листа // Известия вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 12. С. 870–874. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-12-870-874>
19. Shatalov R., Maksimov E., Koinov T., Babkin A. Research of flatness defects forming at 20-hi steel strips rolling mill // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017. Vol. 52. No. 2. P. 199–204.
20. Shatalov R., Aldunin A. The development of mathematical models to improve the technology and the quality of copper alloys sheets // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016. Vol. 51. No. 2. P. 242–244.
21. Shatalov R., Genkin A. Sheet mill control in steel strip hot rolling // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. Vol. 50. No. 6. P. 624–628.
22. Frank V. *Lecture Notes in Production Engineering*. Springer, 2013. 211 p.
23. Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet // *CIS Iron and Steel Review*. 2017. Vol. 14. P. 22–27. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2017.02.05>
24. Хлопотин М.В. Исследование теплового режима валков широкополосных станов горячей прокатки и его влияния на поперечный профиль горячекатаных полос: Дис. ... канд. техн. наук. Череповец, 2010. 142 с.
25. Кузнецова Е.В., Шкарин А.Н. Применение аппроксимационных методов для моделирования поверхности поперечного профиля горячего проката // *Современные научно-практические решения XXI века*. Воронеж, 2016. С. 243–248.
26. Пименов В.А., Бельский С.М., Шкарин А.Н. Повышение точности аппроксимации контура профиля поперечного сечения горячекатаного подката // *Вестник Липецкого государственного технического университета*. 2019. № 1 (39). С. 70–73.
27. Пименов В.А., Кузнецова Е.В., Шкарин А.Н. Структурная идентификация модели поперечного профиля горячего проката // *Актуальные направления научных исследований XXI века: Теория и практика*. 2016. Т. 4. № 6 (26). С. 88–92.
28. Levykina A.G., Shkatov V.V., Mazur I.P. Hot rolling strips at the casting and rolling unit during coil-to-coil and endless rolling modes // *Procedia Manufacturing*. 2019. Vol. 37. P. 472–477. <http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.076>
29. ГОСТ Р ИСО 7870-1-2011 Статистические методы. Контрольные карты. Часть 1. Общие принципы.
30. Rouaud M. *Probability, statistics and estimation: Propagation of uncertainties in experimental measurement*. 2013. Available at URL: <https://www.incertitudes.fr/book.pdf>.
11. Wilko C.E. *Formability: A Review of Parameters and Processes that Control, Limit or Enhance the Formability of Sheet Metal*. Springer, 2011, 112 p.
12. Shinkin V.N. Simplified method for calculation on bending moments of steel sheet and reactions on working rollers in multiroll straightening machine. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 10, pp. 777–784. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-777-784>
13. Banabic D. *Multiscale Modeling in Sheet Metal Forming*. Springer, 2016, 405 p.
14. Spokoyny V., Dickhaus T. *Basics of Modern Mathematical Statistics*. Springer, 2015, 296 p.
15. Hu P., Ma N., Liu L.-Z., Zhu Y.-G. *Theories, Methods and Numerical Technology of Sheet Metal Cold and Hot Forming: Analysis, Simulation and Engineering Applications*. Springer, 2013, 224 p.
16. Lenard J.G. *Metal Forming Science and Practice*. Elsevier Science, 2002, 378 p.
17. Shinkin V.N. Calculation method of steel sheet's geometry under preliminary flattening on seven-roller straightening machine. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 11, pp. 793–798. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-11-793-798>
18. Shinkin V.N. Calculation of steel sheet's curvature under preliminary flattening on the seven-roller straightening machine. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 12, pp. 870–874. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-12-870-874>
19. Shatalov R., Maksimov E., Koinov T., Babkin A. Research of flatness defects forming at 20-hi steel strips rolling mill. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017, vol. 52, no. 2, pp. 199–204.
20. Shatalov R., Aldunin A. The development of mathematical models to improve the technology and the quality of copper alloys sheets. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016, vol. 51, no. 2, pp. 242–244.
21. Shatalov R., Genkin A. Sheet mill control in steel strip hot rolling. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015, vol. 50, no. 6, pp. 624–628.
22. Frank V. *Lecture Notes in Production Engineering*. Springer, 2013, 211 p.
23. Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 14, pp. 22–27. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2017.02.05>
24. Khlopotin M.V. *Investigation of the thermal regime of rolls of wide-strip hot-rolling mills and its effect on the transverse profile of hot-rolled strips: Cand. Tech. Sci. Diss.* Cherepovets, 2010, 142 p. (In Russ.).
25. Kuznetsova E.V., Shkarin A.N. Use of approximation methods for modeling the surface of hot rolled transverse profile. In: *Modern Scientific and Practical Solutions of the XXI century*. Voronezh, 2016, pp. 243–248. (In Russ.).
26. Pimenov V.A., Bel'skii S.M., Shkarin A.N. Increasing the approximation accuracy of cross-section profile shape of hot semi-finished rolled stock. *Vestnik Lipetskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*. 2019, no. 1 (39), pp. 70–73. (In Russ.).
27. Pimenov V.A., Kuznetsova E.V., Shkarin A.N. Structural identification of the model of hot rolled transverse profile. *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: Teoriya i praktika*. 2016, vol. 4, no. 6 (26), pp. 88–92. (In Russ.).
28. Levykina A.G., Shkatov V.V., Mazur I.P. Hot rolling strips at the casting and rolling unit during coil-to-coil and endless rolling modes. *Procedia Manufacturing*. 2019, vol. 37, pp. 472–477. <http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.076>
29. GOST R ISO 7870-1-2011 *Statistical methods. Control charts. Part 1. General guidelines*. (In Russ.).
30. Rouaud M. *Probability, Statistics and Estimation: Propagation of Uncertainties in Experimental Measurement*. 2013. Available at URL: <https://www.incertitudes.fr/book.pdf>.

31. ГОСТ Р 50779.42-99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта.
32. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning: Data mining, inference and prediction. Springer, 2009. 745 p.
31. GOST 50779.42-99 Statistical methods. Shewhart control charts. (In Russ.).
32. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference and Prediction. Springer, 2009, 745 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2020 г.
После доработки 11.08.2020 г.
Принята к публикации 01.03.2021 г.

Received 05.07.2020
Revised 11.08.2020
Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 546.824-31

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-178-183



ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

А. Н. Дмитриев¹, А. А. Смороков², А. С. Кантаев²,
Д. С. Никитин², Г. Ю. Витькина¹

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

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30)

Аннотация. Диоксид титана является наиболее распространенным титансодержащим продуктом на мировом рынке, спрос на который носит возрастающий характер. Общемировое потребление TiO_2 составляет 7 – 7,5 млн т ежегодно. Диоксид титана в основном получают из ильменитовых и рутиловых концентратов. К наиболее крупным производителям относятся Китай, США, Германия, Великобритания, Мексика, Саудовская Аравия. Помимо природных ресурсов титана существуют техногенные источники. К такому типу ресурсов относятся титансодержащие шлаки, получаемые в результате пирометаллургической переработки руд и концентратов, содержащих диоксид титана. Данные шлаки, помимо диоксида титана, содержат кремний в форме диоксида, силикатов или алюмосиликатов, химическая переработка которых затруднена ввиду их высокой температуры плавления (более 2000 °С) и химической устойчивости данных соединений в минеральных кислотах (серная, азотная, соляная). Переработка такого сырья осуществляется «классическими» хлорным и серноокислотным способами. Фториды в промышленности используются при получении соединений алюминия, циркония, урана, бериллия, ниобия и т. д., что свидетельствует о возможности применения фторидных способов для переработки и титановых шлаков. В статье рассматривается метод получения диоксида титана, основанный на использовании гидрофторида аммония NH_4HF_2 , обладающего высокой реакционной способностью к ряду химически стойких оксидов (оксиды кремния, титана, алюминия и т.д.). Фтораммонийный способ переработки титанового шлака с применением NH_4HF_2 включает в себя разложение шлака в расплаве NH_4HF_2 с последующей возгонкой примеси кремния. Очистка от примесей железа, алюминия и др. осуществляется с использованием раствора NH_4HF_2 . Дальнейшее осаждение титана с обработкой осадка растворами AlCl_3 и ZnCl_2 с последующей кальцинацией позволяет получить рутильную модификацию диоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, титановый шлак, гидрофторид аммония, рутил, анатаз, пигмент, фтораммонийное разложение, гидрометаллургия

Финансирование: Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-35-50074 мол_нр).

Для цитирования: Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С., Никитин Д.С., Витькина Г.Ю. Фтораммонийный способ переработки титановых шлаков // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 178–183. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>

Original article

FLUORAMMONIUM METHOD OF TITANIUM SLAG PROCESSING

A. N. Dmitriev¹, A. A. Smorokov², A. S. Kantaev²,
D. S. Nikitin², G. Yu. Vit'kina¹

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² National Research Tomsk Polytechnic University (30 Lenina Ave., Tomsk 634050, Russian Federation)

Abstract. Titanium dioxide is the most common titanium-containing product on the world market, and the demand for it is increasing. The global consumption of TiO_2 is 7 – 7.5 million tons annually. Titanium dioxide is mainly obtained from ilmenite and rutile concentrates. The largest producers are China, USA, Germany, UK, Mexico, and Saudi Arabia. In addition to the natural resources of titan, there are man-made sources. This type of resource includes titanium-containing slags obtained as a result of pyrometallurgical processing of ores and concentrates containing titanium dioxide. These slags, in addition to titanium dioxide, contain silicon in the form of dioxide, silicates or aluminosilicates, whose chemical processing is difficult due to their high melting point (more than 2000 °C) and the chemical stability of these compounds in mineral acids (sulfuric, nitric, hydrochloric). Processing of such raw materials is carried out by “classical” chlorine and sulfuric acid methods. The use of fluorides in industry is realized in the production of aluminum, zirconium, uranium, beryllium, niobium, etc., which indicates the possibility of using fluoride methods for titanium slags processing. The article discusses a method for producing titanium dioxide based on the use of ammonium hydrodifluoride NH_4HF_2 , which has a high reactivity to a number of chemically resistant oxides (oxides of silicon, titanium, aluminum, etc.). The fluoroammonium method for processing titanium slag using NH_4HF_2 involves slag decomposition of in NH_4HF_2 melt followed by silicon admixture sublimation. Cleaning from

iron, aluminum and other impurities is carried out using a solution of NH_4HF_2 . Further precipitation of titanium with treatment of the precipitate by AlCl_3 and ZnCl_2 solutions followed by calcination allows to obtain a rutile modification of titanium dioxide.

Keywords: titanium dioxide, titanium slag, ammonium bifluoride, rutile, anatase, pigment, fluoroammonium decomposition, hydrometallurgy

Funding: The work was performed within the framework of the program for increasing the competitiveness of the Tomsk Polytechnic University and with financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 19-35-50074 mol_nr).

For citation: Dmitriev A.N., Smorokov A.A., Kantaev A.S., Nikitin D.S., Vit'kina G.Yu. Fluorammonium method of titanium slag processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 178–183. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>

ВВЕДЕНИЕ

За период с 2009 по 2019 г. спрос на диоксид титана в мире вырос на 65,5 % [1–2]. Стоимость пигментного диоксида титана, в зависимости от различных факторов, варьируется от 2780 до 3150 долларов США за тонну [3].

В Российской Федерации имеется производство пигментного диоксида титана, работающего на импортном сырье по сернокислотной схеме (г. Армянск, Крым) с производительностью не более 120 000 т пигментного TiO_2 в год. Также существует производство металлического титана по хлорной схеме (г. Березняки, Пермский край), который потенциально может быть использован для производства пигментного диоксида титана. Вместе с тем, с 2016 г. отмечен рост импорта пигментного диоксида титана (с 43 000 до 52 000 т), что свидетельствует о необходимости организации нового производства, работающего на отечественной сырьевой базе [3].

В качестве одного из способов получения пигментного диоксида титана может использоваться метод, основанный на применении фторидов. Отмечены попытки переработки ильменитовых концентратов серной кислотой с добавлением фторида натрия [4]. Для разложения особо стойких с химической точки зрения минералов (циркон, танталит, шеелит) становится актуальным использование фторидов аммония [5–13]. Данный реагент положен в основу сухой схемы фтораммонийного способа переработки ильменита [14, 15] и титаномagnetита [16–18]. Способ подразумевает разложение минерала в расплаве гидрофторида аммония с последующим отделением примесей и целевого продукта путем сублимации.

В настоящей работе проведены исследования фтораммонийного способа переработки титановых шлаков с использованием гидрометаллургических способов разделения титана от примесей.

Методы исследований

Элементный состав исследуемых материалов определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6000 Series. Перевод компонентов сырья в водную фазу осуществляли смесью азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот в тefлоновых автоклавах. Нагрев проводили с помощью микроволновой системы MARS 6. Минеральный состав исходного шлака определяли с помощью

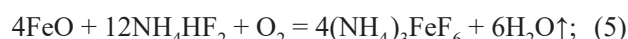
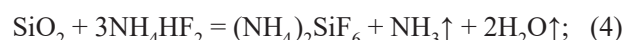
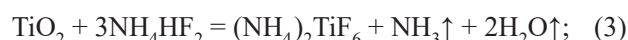
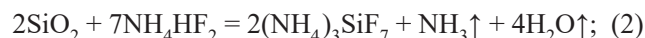
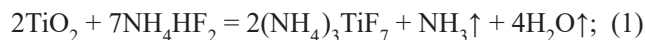
рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD7000). Расшифровку результатов осуществляли в программе Crystallographica (база данных PDF 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве сырья был использован титановый шлак (см. таблицу), полученный путем восстановления ильменитового концентрата в рудотермической печи при температуре 1650–1800 °C.

Установлено, что исходное сырье (титановый шлак) имеет следующий фазовый состав: псевдобрукит, рутил, армоколлит, кристобалит, кварц.

Для конверсии компонентов титанового шлака во фтораммонийные соединения был использован гидрофторид аммония:



Реакцию разложения гидрофторида аммония (8) подтверждали образованием корки фторидов аммония на стенках у выхода аппарата, связанной с протеканием процесса в обратную сторону:



Элементный состав титанового шлака (в пересчете на оксиды)

Elemental composition of titanium slag (in terms of oxides)

Компонент	TiO_2	FeO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	П.п.п.
Содержание, %	84,89	7,77	2,16	1,66	1,25	2,27

Определение кинетических параметров разложения шлака в расплаве гидрофторида аммония проводили при следующих условиях: температурный диапазон 170 – 230 °С, время процесса 180 мин. Степень реагирования определяли на определенных участках (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 мин). Спустя обозначенное время продукт извлекали из печи и направляли на растворение в подкисленной до pH = 1 – 2 воде для предотвращения гидролиза прореагировавших элементов. Массовое соотношение твердого к жидкому (Т:Ж) составляло 1:100. Данное соотношение позволяло перевести в раствор растворимые продукты макрокомпонентов (фтораммонийные соединения титана, кремния, железа, алюминия и т. д.). Выщелачивание проводили при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее осуществляли фильтрацию с целью отделения продуктов реакции от компонентов сырья. Последующие анализы раствора и твердых продуктов позволили определить распределение элементов по соответствующим фазам и оценить степень реагирования того или иного компонента. Зависимость степени реагирования от времени при различных температурах представлена на рис. 1.

Закон зависимости константы скорости конкретной химической реакции от степени реагирования определяли экспериментальным путем. Для описания кинетики твердофазной реакции использовали уравнение «сокращающейся сферы» (Грея-Веддингтона), уравнение Яндера, уравнение Кранка-Гистлинга-Броунштейна [19]. Далее рассчитывали константу скорости и кажущуюся энергию активации процесса, используя уравнение Аррениуса [19].

По результатам расчетов установлено, что процесс лучше описывается уравнением Яндера. Значение кажущейся энергии активации составило около 1,192 кДж. Данное значение относится к внутренней диффузионной области (менее 10 кДж). Таким образом, процесс

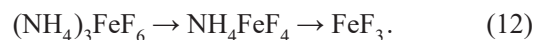
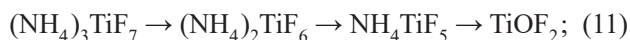
лимитируется диффузией реагента к поверхности реагирования через слой продуктов реакции. Для устранения влияния данного фактора необходимо постоянное обновление поверхности реагирования.

Процесс фтораммонийного разложения титанового шлака проводили в динамическом режиме. Для этого был разработан аппарат – барабанная вращающаяся печь [20], принцип работы которой заключается в постоянном перемешивании и измельчении смеси с поддержанием необходимой температуры.

Использование печи для осуществления процесса фтораммонийного разложения шлака позволило добиться 85 %-ной конверсии титана при следующих условиях: температурный режим – 200 °С; время процесса – 2 ч. Количество гидрофторида аммония – согласно стехиометрии. Использование более высоких температур сопровождается интенсификацией разложения NH_4HF_2 и, исходя из этого, снижением степени реагирования титана.

Установлено, что при использовании избытка гидрофторида аммония конверсия титана составила более 95 % при продолжительности процесса 2 ч. Оптимальным можно считать использование избытка в 30 %, так как увеличение избытка до 50 % от стехиометрии позволяет увеличить степень реагирования менее, чем на 1 %.

Продукт, полученный на первом этапе работ, был исследован на предмет выделения кремниевой составляющей методом сублимации гексафторосиликата аммония (ГФСА). Проведена возгонка в статических условиях с последующей идентификацией продуктов с использованием рентгенофазового анализа. Сублимация проводилась при температурах от 230 до 410 °С с шагом 30 °С в течение часа. В результате отмечено, что до момента выделения ГФСА (380 °С) в смеси происходит частичное разложение фтораммонийных комплексов титана и железа по следующим цепочкам:



При температуре 380 °С отмечено отсутствие соединений кремния в системе. Титан присутствует в системе в формах NH_4TiF_5 и TiOF_2 , железо – в форме NH_4FeF_4 .

Исследования по возгонке $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ проводили в диапазоне температур 350 – 410 °С. Расчет кинетики сублимации осуществляли методом, аналогичным методу расчета кинетики фтораммонийного разложения титанового шлака. По результатам построен график зависимости степени сублимации от времени процесса при различных температурах (рис. 2).

Аппроксимация данных коррелирует наилучшим образом с уравнением сокращающейся сферы. Величина энергии активации составила 20,42 кДж. Полученное значение свидетельствует о протекании процесса

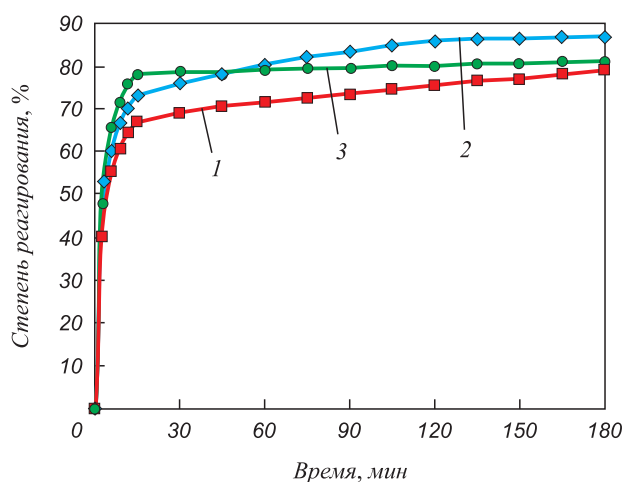


Рис. 1. Кривая разложения титанового шлака NH_4HF_2 : 1 – 170 °С; 2 – 200 °С; 3 – 230 °С

Fig. 1. Decomposition curve of NH_4HF_2 titanium slag: 1 – 170 °С; 2 – 200 °С; 3 – 230 °С

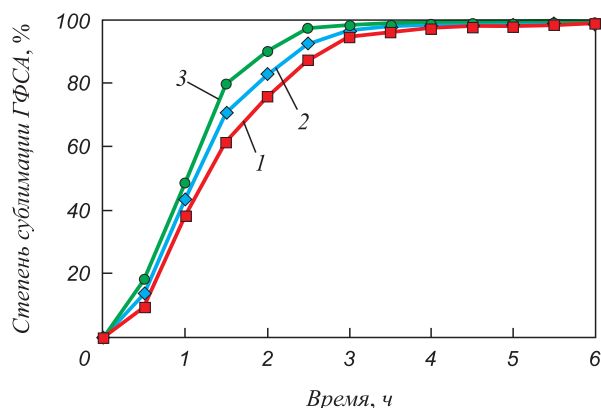


Рис. 2. Кинетика сублимации ГФСА:
1 – 350 °C; 2 – 380 °C; 3 – 410 °C

Fig. 2. Sublimation kinetics of ammonium hexafluorosilicate :
1 – 350 °C; 2 – 380 °C; 3 – 410 °C

в переходной области, очень близкой к внешней диффузионной области. Для интенсификации процесса необходимо постоянное перемешивание среды и увеличение температуры процесса. Использование более высоких температур может привести к технологическим трудностям, так как соединения титана могут разлагаться в атмосфере воздуха вплоть до диоксида титана.

Проведение процесса с постоянным перемешиванием позволило достичь 99 % степень возгонки ГФСА при 380 °C. Полученный гексафторосиликат аммония может быть использован для производства диоксида

кремния с регенерацией NH_4HF_2 и его рециклом в технологическую схему.

После возгонки гексафторосиликата аммония в твердом продукте остается диоксид титана с примесями оксидов железа, алюминия, марганца и ряда других элементов. Дальнейшее разделение диоксида титана от остальных компонентов осуществляли с использованием раствора гидрофторида аммония различной концентрации. Затем проводили количественную оценку степени перехода оксидов основных элементов Ti, Fe, Al, Mn, Mg, Cr в раствор путем сравнения содержания оксидов элементов в твердом продукте до и после выщелачивания.

По результатам опытов отмечены следующие моменты:

- с ростом температуры увеличивается степень перевода диоксида титана в раствор с 82 – 87 до 96 – 97 %, при этом титан переходит в раствор в форме $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
- с ростом концентрации гидрофторида аммония снижается переход в раствор соединений железа и хрома более, чем в 5 раз при нагревании раствора.

Для экспериментов по осаждению диоксида титана наработан раствор после селективного выщелачивания титана с дополнительным доведением раствора до pH = 5 для максимального удаления примесей.

Выделение диоксида титана из наработанного фтораммонийного раствора осуществлялось путем добавления 25 %-ного раствора аммиачной воды. Опыты по осаждению проводили при 20 °C в течение 4 ч до pH = 7 – 9 при постоянном перемешивании.

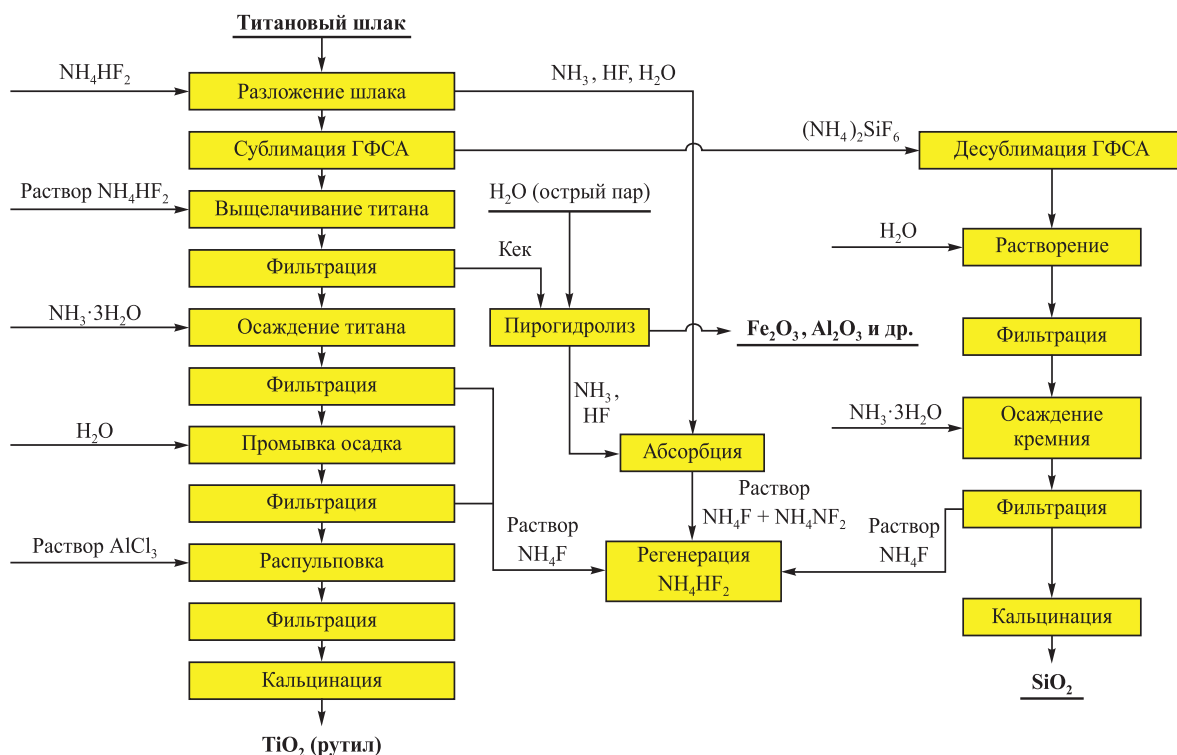


Рис. 3. Технологическая схема получения диоксида титана

Fig. 3. Technological scheme for producing titanium dioxide

Дальнейшее получение диоксида титана заключалось в термообработке продукта осаждения титана, промывке осадка водным раствором аммиака для смещения равновесия в сторону образования NH_4F и его вымывания из титанового осадка. Также для получения рутильной модификации осадок промывали растворами ZnCl_2 , AlCl_3 (концентрации 1, 2 и 4 %). Промытая паста после сушки и прокаливании позволила получить диоксид титана:



На основании проведенных экспериментов предложена принципиальная технологическая схема переработки титанового шлака с получением диоксида титана в качестве целевого продукта (рис. 3).

Выводы

Показана возможность переработки титанового шлака по фтораммонийному способу при 900 °С с получением диоксида титана рутильной модификации.

Разложение шлака расплавом NH_4HF_2 наиболее полно протекает при 200 °С. Сублимационное выделение ГФСА – при 380 °С. Выщелачивание титана 20 %-ным раствором гидрофторида аммония при температуре 60 – 80 °С позволяет снизить переход в раствор соединений железа и хрома в сравнении с выщелачиванием дистиллированной водой.

Осаждение диоксида титана протекает до $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4$ или до $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Дальнейшее смещение равновесия в сторону до $\text{Ti}(\text{OH})_4$ требует многократной промывки осадка аммиачной водой. Получение диоксида титана рутильной формы при температуре 900 °С требует предварительной репульпации титанового осадка раствором хлорида цинка или хлорида алюминия.

Содержание TiO_2 в конечном продукте составило более 90 %, что дает возможность использовать его для производства пигментного диоксида титана. Предложенная технологическая схема позволяет проводить регенерацию гидрофторида аммония с возможностью его повторного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Bernhardt D., Reilly J.F. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey, 2020. 200 p.
- Fang Z.Z., Froes F., Zhang Y. *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal*. USA: Elsevier, 2019. 436 p.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году» / Под ред. Е.А. Киселева. М.: ВИМС, 2019. 426 с.
- Dubenko K.A., Nikolenko M.V., Aksenenko E.V., Kostyniuk A., Likozar B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions // *Processes*. 2020. Vol. 8. No. 6. Article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>
- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chemical Geology*. 2017. Vol. 466. P. 341–357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
- Grate J.W., Gonzalez J.J., O'Hara M.J., Kellogg C.M., Morrison S.S., Koppelaar D.W., Chan G.C.-Y., Mao X., Zorba V., Russo R.E. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 2017. Vol. 142. No.18. P. 3333–3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777a>
- Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogenfluoride // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. Vol. 183. P. 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.009>
- Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L. Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon // *International Journal of Mineral Processing*. 2016. Vol. 147. P. 43–47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>
- Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 112. Article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>
- Гузев В.В., Дьяченко А.Н., Уралбаев А.Ш. Фтораммонийный способ разложения циркона // *Известия Томского политехнического университета*. 2002. Т. 305. Вып. 3. С. 185–190.
- Bernhardt D., Reilly J.F. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Virginia, Reston: U.S. Geological Survey, 2020, 200 p.
- Fang Z.Z., Froes F., Zhang Y. *Extractive Metallurgy of Titanium: Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal*. USA: Elsevier, 2019, 436 p.
- State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2018». Kiselev E.A. ed. Moscow: VIMS, 2019, 426 p. (In Russ.).
- Dubenko K.A., Nikolenko M.V., Aksenenko E.V., Kostyniuk A., Likozar B. Mechanism, thermodynamics and kinetics of rutile leaching process by sulfuric acid reactions. *Processes*. 2020, vol. 8, no. 6, article 640. <http://doi.org/10.3390/pr8060640>
- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chemical Geology*. 2017, vol. 466, pp. 341–357. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>
- Grate J.W., Gonzalez J.J., O'Hara M.J., Kellogg C.M., Morrison S.S., Koppelaar D.W., Chan G.C.-Y., Mao X., Zorba V., Russo R.E. Solid matrix transformation and tracer addition using molten ammonium bifluoride salt as a sample preparation method for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*. 2017, vol. 142, no. 18, pp. 3333–3340. <http://doi.org/10.1039/c7an00777a>
- Claux B., Benes O., Capelli E., Soucek P., Meier R. On the fluorination of plutonium dioxide by ammonium hydrogenfluoride. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016, vol. 183, pp. 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.009>
- Plessis W., Pienaar A.D., Postma C.J., Crouse P.L. Effect of the value of x in $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ on the digestion of plasma-dissociated zircon. *International Journal of Mineral Processing*. 2016, vol. 147, pp. 43–47. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.002>
- Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 112, article 012024. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024>
- Guzev V.V., D'yachenko A.N., Uralbaev A.Sh. Fluoroammonium method of zircon decomposition. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2002, vol. 305, no. 3, pp. 185–190. (In Russ.).

11. Смороков А.А., Крайденко Р.И. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 126–131.
12. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Petlin I.V., Malyutin L.N. The research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ solution purification effectiveness // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 152. P. 51–58. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.624>
13. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Lesnikova M.S., Malyutin L.N., Petlin I.V. Physics and chemistry of the hydrogen fluoride production process from fluorine containing waste // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Article 012012. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>
14. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.
15. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 3. С. 6–11.
16. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2143. Article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
17. Дурбаева С.К., Летуев А.В., Малушин Л.Н., Смороков А.А. Исследование свойств фтороаммонийных комплексов железа // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 10–13 апреля 2018 г. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2018. С. 353–357.
18. Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores // *Minerals*. 2018. Vol. 8. No. 1. Article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>
19. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 316 с.
20. Пат. 2681328 РФ, МПК C01F 1/00. Барабанная вращающаяся печь / Смороков А.А., Кантаев А.С., Передерин Ю.В.; заявл. 23.05.2018; опубл. 06.03.2019, Бюл. № 74.
11. Smorokov A.A., Kraydenko R.I. Obtaining zirconium dioxide using ammonium fluorides. *Polzunovskii vestnik*. 2017, no. 3, pp. 126–131. (In Russ.).
12. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Petlin I.V., Malyutin L.N. The research of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ solution purification effectiveness. *Procedia Engineering*. 2016, vol. 152, pp. 51–58. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.624>
13. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Lesnikova M.S., Malyutin L.N., Petlin I.V. Physics and chemistry of the hydrogen fluoride production process from fluorine containing waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, article 012012. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012012>
14. Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraydenko R.I. Fluoroammonium method of ilmenite processing. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2007, no. 9, pp. 13–17. (In Russ.).
15. Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraydenko R.I. Halogenammonium separation of a mineral oxide mixture into individual components. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2007, no. 3, pp. 6–11. (In Russ.).
16. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Borisov V.A. Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride. *AIP Conference Proceedings*. 2019, vol. 2143, article 020022. <http://doi.org/10.1063/1.5122921>
17. Durbaeva S.K., Letuev A.V., Malyutin L.N., Smorokov A.A. Investigation of the properties of fluoroammonium iron complexes. In: *Materials of the XXIII Int. Sci. and Tech. Conf. "Scientific Foundations and Practice of Processing Ores and Technogenic Raw Materials", April 10–13, 2018, Yekaterinburg*. Yekaterinburg: Fort Dialog-Iset', 2018, pp. 353–357. (In Russ.).
18. Sachkov V.I., Nefedov R.A., Orlov V.V., Medvedev R.O., Sachkova A.S. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores. *Minerals*. 2018, no. 8, no. 1, article 2. <http://doi.org/10.3390/min8010002>
19. Delmon B. *Introduction à la cinétique hétérogène*. Technip, 1969, 695 p. (In Fr.).
20. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Perederin Yu.V. *Drum rotary furnace*. Patent RF no. 2681328. MPK C01F 1/00. *Bulleten' izobretenii*. 2019, no. 74. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Андрей Николаевич Дмитриев, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0001-6446-0215
E-mail: andrey.dmitriev@mail.ru

Andrei N. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals", Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0001-6446-0215
E-mail: andrey.dmitriev@mail.ru

Андрей Аркадьевич Смороков, аспирант, ассистент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: wolfraum@yandex.ru

Andrei A. Smorokov, Postgraduate, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: wolfraum@yandex.ru

Александр Сергеевич Кантаев, к.т.н., доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: akantaev@tpu.ru

Aleksandr S. Kantaev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: akantaev@tpu.ru

Дмитрий Сергеевич Никитин, к.т.н., старший преподаватель, Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Dmitrii S. Nikitin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University
E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Галина Юрьевна Виткина, к.т.н., старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-1076-2709
E-mail: 20procents@mail.ru

Galina Yu. Vit'kina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0002-1076-2709
E-mail: 20procents@mail.ru

Поступила в редакцию 4.08.2020
 После доработки 23.09.2020
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 4.08.2020
 Revised 23.09.2020
 Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 622.785.5

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-184-191



СИСТЕМНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИНТЕНСИВНОСТЬ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

С. Г. Савельев, М. Н. Кондратенко

■ Криворожский национальный университет (Украина, 50027, Днепропетровская обл., Кривой Рог, ул. Виталия Матусевича, 11)

Аннотация. Интенсивность аглопроцесса является одним из важных факторов, определяющих технико-экономическую эффективность агломерационного производства, которое обеспечивает доменный процесс основным видом окискованного железорудного сырья. Скорость спекания аглошихты в решающей степени зависит от технологических параметров агломерационного процесса, поэтому системное исследование технологических параметров аглопроцесса, определяющих его интенсивность, представляет практический и научный интерес. Показано, что в чистом виде интенсивность аглопроцесса характеризуют вертикальная скорость спекания и интенсивность горения углерода аглошихты. Два других показателя – удельная производительность по годному агломерату и интенсивность тепловыделения в зоне горения – менее представительны для сравнительной оценки интенсивности спекания, поскольку их значения зависят соответственно от прочности спека и теплового эффекта горения углерода, т. е. факторов, которые выходят за рамки сущности понятия интенсивности агломерации. Поскольку содержание мелочи 5 – 0 мм на разных аглофабриках не одинаково, представительное сравнение производительности аглопроцесса возможно лишь с учетом суммарного выхода возврата на аглофабрике и мелочи 5 – 0 мм, образующейся по всему тракту транспортировки агломерата до доменной печи, либо результатов испытания прочности агломерата в барабане. Разработана комплексная системная классификация приемов интенсификации агломерационного процесса, основанная на вещественно-компонентном принципе с использованием четырех уровней разделения – объекты, направления, пути и методы, при котором каждый последующий уровень конкретизирует и развивает предыдущий. Ее достоинством является универсальность, позволяющая применять данную систему для систематизации и разделения практически всех уже известных и будущих приемов интенсификации процесса спекания.

Ключевые слова: аглопроцесс, интенсивность, шихта, система, скорость спекания, горение, показатель, приемы

Для цитирования: Савельев С.Г., Кондратенко М.Н. Системное исследование технологических параметров, определяющих интенсивность агломерационного процесса // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 184–191. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-184-191>

Original article

TECHNOLOGICAL PARAMETERS DETERMINING THE SINTERING PROCESS INTENSITY

S. G. Savel'ev, M. N. Kondratenko

■ Kryvyi Rih National University (11 Vitalii Matusevich Str., Kryvyi Rih, Dnipropetrovsk Region 50027, Ukraine)

Abstract. The sintering intensity is an important factor determining techno-economic efficiency of sinter production which provides the blast-furnace process with the main type of agglomerated iron ore raw materials. The charge sintering rate depends on technological parameters of the sintering process. Therefore, a systematic study of sintering technological parameters, which determine its intensity, is of practical and scientific interest. Indicators of the sintering process intensity are considered that assess it from both the mechanical and heat engineering positions. It is shown that in its purest form the sintering process intensity is characterized by the vertical agglomeration rate and combustion intensity of the sintering charge carbon. Two other indexes – the specific productivity for suitable sinter and intensity of heat output in the combustion zone – are less representative for the comparative estimation of sintering intensity, since their values depend on sintered mass strength and thermal effect of carbon combustion respectively. These factors go beyond the essence of the sintering intensity concept. Since content of fines of 5 – 0 mm at different sinter plants is not equal, representative performance comparison of sintering process is possible only taking into account the total amount of fines generated throughout the agglomerate transport path from sinter machine to blast furnace or the results of testing the agglomerate strength in a drum. A comprehensive systematic classification of techniques has been developed to intensify the sintering process based on the material-component principle using four levels of separation – objects, directions, paths and methods in which each subsequent level concretizes and develops the previous one. Its value is universality, which makes it possible to apply a systematization and separation system for almost all already known and future methods of sintering process intensification.

Keywords: sintering process, intensity, charge, system, sintering speed, combustion, indicator, techniques

For citation: Savel'ev S.G., Kondratenko M.N. Technological parameters determining the sintering process intensity. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 184–191. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-184-191>

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития черной металлургии основным сырьем доменного процесса является офлюсованный железорудный агломерат, качество и себестоимость (цена) которого в значительной мере определяют технико-экономическую эффективность производства чугуна. Поэтому вопрос повышения интенсивности агломерационного процесса, т. е. усиления его напряженности, увеличения скорости протекания, представляет практический и научный интерес и является одной из актуальных задач научно-технического прогресса в агломерационном производстве.

Несмотря на наличие большого числа монографий, статей, проведенных научно-технических конференций, посвященных интенсификации агломерационного процесса [1 – 6], показатели интенсивности аглопроцесса, влияние на них различных технологических параметров изучены недостаточно. Такое положение негативно сказывается на развитии агломерационного производства, так как не позволяет приводить надежное сравнение интенсивности хода агломерационных машин, эффективности различных методов интенсификации процесса спекания железорудной шихты, оценивать резервы улучшения технико-экономических показателей работы аглофабрик. Настоящая работа посвящена комплексному системному исследованию показателей интенсивности агломерационного процесса, технологических параметров производства, определяющих интенсивность агломерации железорудных материалов.

АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Как правило [7, 8], оценка интенсивности аглопроцесса (интенсивности работы агломерационной машины) проводится с помощью двух показателей:

- удельной производительности агломашины q , т/(м²·ч), измеряемой в тоннах годного агломерата, производимого на 1 м² площади спекания агломашины в «горячий» час, т. е. без учета времени простоев агломашины;

- вертикальной скорости спекания v , мм/мин, измеряемой длиной пути, проходимой зоной горения твердого топлива в единицу времени.

Сравнительно недавно предложены [9] еще два показателя интенсивности аглопроцесса, оценивающие его с топливно-энергетической позиции:

- интенсивность горения твердого топлива шихты I_T (или углерода, если в составе аглошихты имеются другие компоненты, содержащие горючий углерод, I_Y), кг/(м²·с), равная массе твердого топлива (горючего углерода), сгорающего в единицу времени на единице площади спекания;

- интенсивность тепловыделения в зоне горения – зоне формирования агломерата G , Дж/(м²·с), равная ко-

личеству тепла, выделяющегося в зоне горения в единицу времени на единице площади спекания.

Для расчета этих характеристик необходимы данные о массовой доле топлива (горючего углерода) в шихте $C_{ш}$, доли ед. и удельной теплоте сгорания углерода в аглошихте c_y , Дж/кг.

Особенностью агломерационного процесса, которую необходимо учитывать при оценке его интенсивности, является комплексный характер процесса, включающий три последовательных технологических стадии:

- подготовка шихты к спеканию;
- спекание шихты;
- дробление спека и выделение из него возврата.

Приняв следующие обозначения: ρ – насыпная масса шихты, кг/м³; v – вертикальная скорость спекания, м/с; k – выход годного агломерата из шихты, доли ед., запишем обобщающий показатель интенсивности аглопроцесса, называемый удельной производительностью агломашины q_r :

$$q_r = \rho v k. \quad (1)$$

С учетом важности показателя вертикальной скорости спекания агломерационной шихты, существенный практический и теоретический интерес представляет задача ее расчетного определения. Вертикальную скорость спекания предложено [10] рассчитывать по формуле

$$v = \frac{w_o}{V_r \rho}, \quad (2)$$

где v – вертикальная скорость спекания, м/с; w_o – скорость фильтрации газа в слое, м/с; V_r – удельный выход агломерационного газа, м³/кг сухой шихты; ρ – насыпная масса агломерационной шихты, кг/м³.

В то же время известно [10], что вертикальная скорость спекания прямо пропорциональна газопроницаемости спекаемого слоя R , м³/(м²·мин.), теплоемкости просасываемого газа c_r и обратно пропорциональна кажущейся теплоемкости шихты $c_{каж.ш}$:

$$v = k' \frac{c_r}{c_{каж.ш}} R, \quad (3)$$

где k' – коэффициент пропорциональности.

Сравнение формул (2) и (3) показывает их одинаковый физический смысл, поскольку удельный выход агломерационного газа V_r есть не что иное, как отношение кажущейся теплоемкости шихты $c_{каж.ш}$ к теплоемкости просасываемого газа c_r [8].

Проблема расчетного определения вертикальной скорости спекания заключается не столько в сложности точного учета всех факторов, влияющих на величину кажущейся теплоемкости шихты, и неоднозначности методик ее определения, сколько в необходимости знания величины скорости фильтрации газа в слое для кон-

клетных условий агломерации, что требует проведения опытного спекания. Однако в ходе опытного спекания появляется возможность экспериментального определения вертикальной скорости спекания по формуле

$$v = \frac{H}{\tau}, \quad (4)$$

где H – высота спекаемого слоя шихты, м; τ – время спекания.

При этом задача расчетного определения вертикальной скорости спекания теряет актуальность.

В этой связи на основе формулы (2) разработана математическая модель процесса перемещения зоны горения спекаемого слоя аглошихты [11], позволяющая рассчитывать вертикальную скорость спекания без получения предварительной информации о скорости фильтрации газа в слое. Модель представлена в виде расширяющейся сети отдельных взаимосвязанных зависимостей, выделенных в самостоятельные подмодели.

Расчет интенсивности горения углерода может быть выполнен по формуле [12]

$$I_y = \frac{w_o C_{ш}}{V_r}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}). \quad (5)$$

На основе формулы (4) устанавливается связь между различными показателями интенсивности аглопроцесса (см. таблицу).

Недостатком показателей интенсивности агломерации, расчет которых производится с использованием коэффициента выхода годного агломерата из шихты k , является нечеткость термина «годный агломерат». Массовая доля мелочи класса 5 – 0 мм в годном агломерате (товарном или готовом продукте) на разных аглофабриках колеблется в пределах 8,1 – 20,4 % [13], что обусловлено различиями в шихтовых и технологических условиях спекания, а также в технологии обработки спека. Это существенно влияет на величину коэффициента выхода годного агломерата из шихты и, следовательно, на значения показателей интенсивности.

Количественная оценка производительности агломерационного процесса при изменении прочностных характеристик (массовой доли мелочи) годного агломерата показала [14], что представительная оценка удельной производительности аглопроцесса в промышленных условиях возможна лишь с учетом суммарного выхода возврата, образующегося по всему тракту транспортировки агломерата до доменной печи, либо по результатам испытания прочности агломерата в барабане.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПА КЛАССИФИКАЦИИ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ

ИНТЕНСИВНОСТЬ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

В соответствии с общими принципами интенсификации химико-технологических процессов, предложенными В.Е. Лотошем [15], классифицировать приемы интенсификации необходимо на основе разделения факторов, эффективно влияющих на скорость процесса и выход продуктов взаимодействия, на кинетические и термодинамические. Анализ этих принципов, которые можно назвать кинетико-термодинамическими, показывает, что в силу своей направленности на процессы, обусловленные протеканием химических реакций, они не вполне приемлемы для классификации приемов интенсификации процесса агломерации, поскольку в ходе последнего, наряду с химическими процессами, происходят также сложные физические и физико-химические превращения. Кроме того, в аглопроцессе, как правило, не ставится задача достижения максимального выхода продуктов химического взаимодействия реагирующих веществ.

Научное обобщение и систематизация общих закономерностей технологии агломерации позволили выработать, как наиболее приемлемый из ряда возможных, вещественно-компонентный принцип классификации приемов интенсификации аглопроцесса. Этот принцип основан на разделении приемов интенсификации в соответствии с веществами или компонентами системы, участвующими в процессе агломерации, на которые оказывается воздействие, приводящее к изменению их

Соотношения между показателями интенсивности аглопроцесса

Relationship between indicators of sintering process intensity

Показатели интенсивности	v , м/с	q_r , кг/(м ² ·с)	I_y , кг/(м ² ·с)	G , Дж/(м ² ·с)
Вертикальная скорость спекания v , м/с	$\frac{H}{\tau}$	$\frac{q_r}{\rho} k$	$\frac{I_y}{\rho} C_{ш}$	$\frac{G}{\rho} C_{ш} c_y$
Удельная производительность по годному агломерату q_r , кг/(м ² ·с)	$\rho v k$	$H \rho \frac{k}{\tau}$	$I_y \frac{k}{C_{ш}}$	$G \frac{k}{C_{ш}} c_y$
Интенсивность горения углерода аглошихты I_y , кг/(м ² ·с)	$\rho v C_{ш}$	$C_{ш} \frac{q_r}{k}$	$H \rho \frac{C_{ш}}{\tau}$	$\frac{G}{c_y}$
Интенсивность тепловыделения в зоне горения топлива G , Дж/(м ² ·с)	$\rho v C_{ш} c_y$	$q_r C_{ш} \frac{c_y}{k}$	$I_y c_y$	$H \rho C_{ш} \frac{c_y}{\tau}$

состава и свойств. Согласно этому принципу приемы интенсификации можно разделять на группы, изменяющие:

- твердожидкостную составляющую взаимодействующей системы (подготовленную к спеканию аглошихту);

- газовоздушную часть системы, подаваемую в спекаемую шихту.

При этом приемы, направленные на изменение твердожидкостной составляющей системы, в свою очередь разделяются, в зависимости от направления и результата воздействия, на твердокомпонентные, жидкостные, шихтовые, грануляционные.

Приемы, направленные на изменение состава, свойств, других характеристик газа, который подают в слой, в зависимости от результата разделяются на изменяющие:

- состав газа;
- температуру газа;
- скорость прохождения газа через слой обрабатываемого материала;
- режим подачи газа в слой обрабатываемого материала;
- место и направление подачи газа в слой материала.

Очевидно, что в рамках предложенного принципа классификации можно выделить группы комбинированных приемов, сочетающих, например, одновременное изменение структуры спекаемой шихты и параметров газа, подаваемого в аглошихту. Так, способ агломерации [16] двухслойной шихты с различной весовой концентрацией твердого топлива в верхнем (C_B) и нижнем (C_H) слоях и определенным изменением соотношения C_B/C_H в зависимости от удельного расхода тепла на зажигание и дополнительный нагрев слоя, т. е. в зависимости от параметров газа, подаваемого в слой, позволяет увеличить удельную производительность на 3–5 %.

Исследование совместного влияния интенсифицирующих факторов на показатели спекания агломерата показало [17], что в агломерационном процессе проявляются принципы затухания (максимальный эффект от применения каждого мероприятия по совершенствованию технологического процесса достигается при условиях, противоположных тем, к которым ведет данное мероприятие) и сочетания (наиболее эффективны сочетания таких мероприятий, которые действуют на основные процессы в противоположных направлениях), применяемые для анализа явлений доменной плавки [18].

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ КЛАССИФИКАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИЕМОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

При рассмотрении технологических приемов повышения производительности агломерационных машин

В.И. Коротич [19] приводит и анализирует важнейшие факторы, интенсифицирующие аглопроцесс, однако целостной классификации приемов не предлагает.

Некоторое приближение к классификации технологических приемов интенсификации агломерационного процесса проявляется в схеме структурированных мероприятий для оптимизации целевой функции «удельная производительность» агломашины [20]. Показано, что производительность агломашины напрямую зависит от скорости горения углерода топлива в слое шихты, зависящей от ее газопроницаемости. При этом улучшение степени окомкования может быть реализовано путем предварительной подпрессовки шихты [21]. Увеличить скорость передвижения фронта горения целесообразно [20] за счет увеличения газопроницаемости шихты, использования высокорекреационного топлива и увлажнения воздуха над спекаемым слоем путем распыления воды [22]. Очевидно, что предложенная схема мероприятий не может считаться комплексной системной классификацией приемов интенсификации агломерационного процесса.

Для решения этой задачи предлагается применить основанную на вещественно-компонентном принципе четырехуровневую систему классификации – объекты, направления, пути и методы, каждый последующий уровень которой конкретизирует и развивает предыдущий (рис. 1, 2).

В соответствии с предложенной системой рекомендуются следующие определения (характеристики) уровней классификации:

- объекты – исходные материалы (вещества) процесса спекания, на которых направлены воздействия, приводящие к интенсификации процесса. Элементами первого уровня (объектами воздействия) могут быть твердые компоненты шихты, жидкость, увлажняющая твердые компоненты шихты (вода), шихта и газ (теплоноситель и окислитель), подаваемый в слой аглошихты;
- направления – совокупность технологических приемов совершенствования процесса спекания, объединенных наиболее общим целевым подходом к воздействию на определенный объект, участвующий в процессе спекания. Так, целями воздействия на шихту могут быть снижение ее кажущейся теплоемкости, уменьшение насыпной массы, улучшение газопроницаемости, совершенствование параметров и структуры отдельных гранул, совершенствование структуры спекаемого слоя. Целями воздействия на газ, подаваемый в шихту, могут быть увеличение его расхода (перепада давления при прохождении через слой), повышение окислительной способности, совершенствование режима подачи в слой и др.;

- пути – совокупность технологических приемов, имеющих одинаковые особенности движения в определенном направлении интенсификации. Так, направление улучшения газопроницаемости шихты может быть реализовано путем оптимизации крупности компонен-

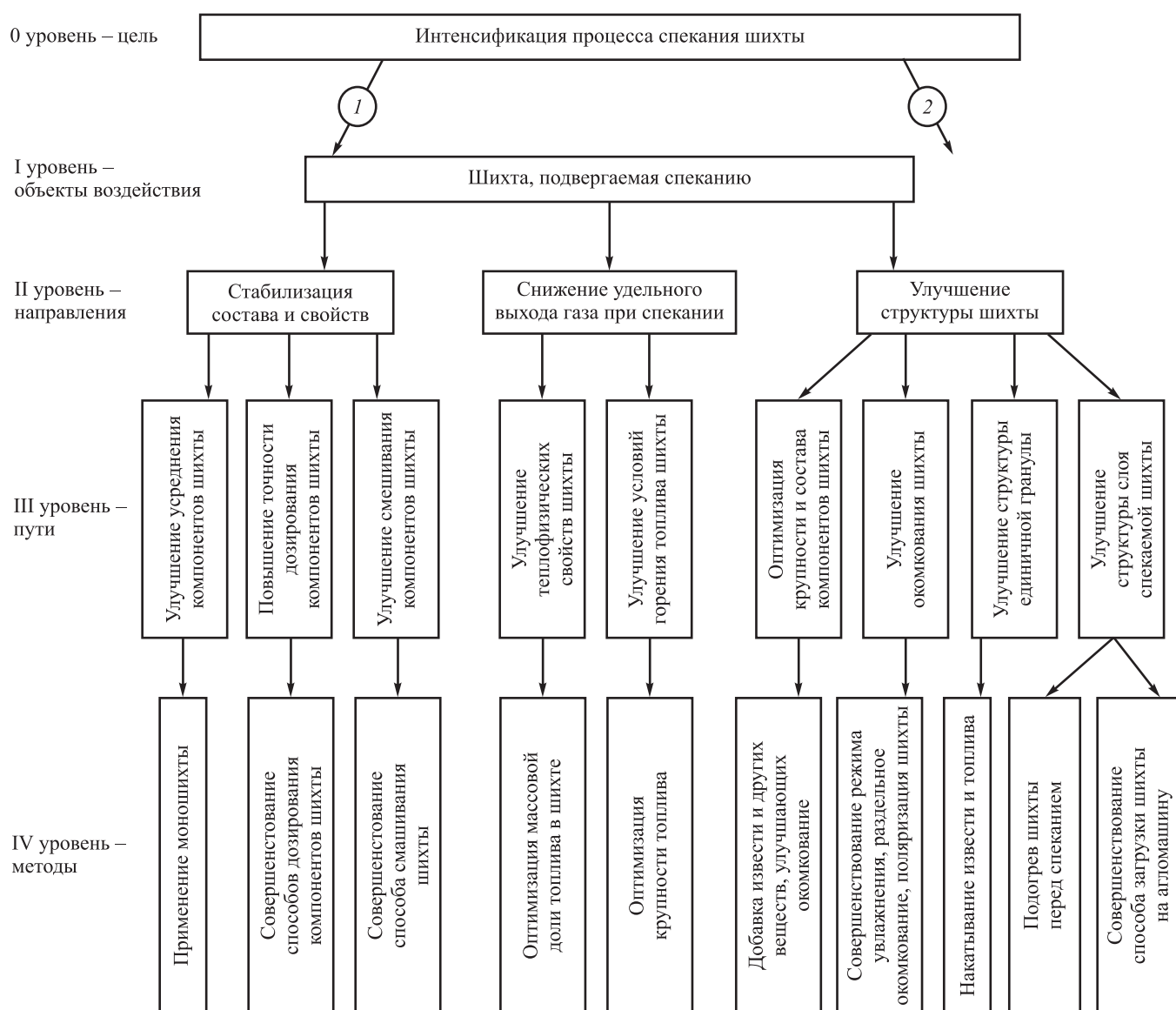


Рис. 1. Твердожидкостная часть комплексной системной классификации приемов интенсификации агломерационного процесса

Fig. 1. Solid-liquid part of the complex system classification of sintering process intensification techniques

тов шихты, применения добавок, улучшающих окомкование, стабилизацией качества компонентов шихты и ее состава, совершенствованием способа и режима окомкования;

– методы (способы) – необходимая и достаточная совокупность технологических приемов и параметров реализации определенного пути совершенствования процесса, обеспечивающих достижение поставленной цели – интенсификации спекания. Так, совершенствование способа и режима окомкования может быть реализовано изменением параметров режима увлажнения, раздельным окомкованием компонентов шихты и др.

Таким образом, каждый из первых трех уровней может иметь два или более узлов (блоков), в которых, в свою очередь, могут сходиться несколько технологических приемов последующего (более детального) уровня классификации.

Достоинством разработанной классификации является ее универсальность, позволяющая применять данную систему для систематизации и разделения практически всех уже известных и будущих приемов интенсификации процесса спекания.

Выводы

Среди известных показателей интенсивности аглопроцесса наиболее представительными являются вертикальная скорость спекания и интенсивность горения углерода аглошихты, которые характеризуют напряженность процесса в чистом виде, т. е. без привязки к технологическим параметрам процесса. Другие показатели интенсивности аглопроцесса – удельная производительность по годному агломерату и интенсивность тепловыделения в зоне горения менее представительны

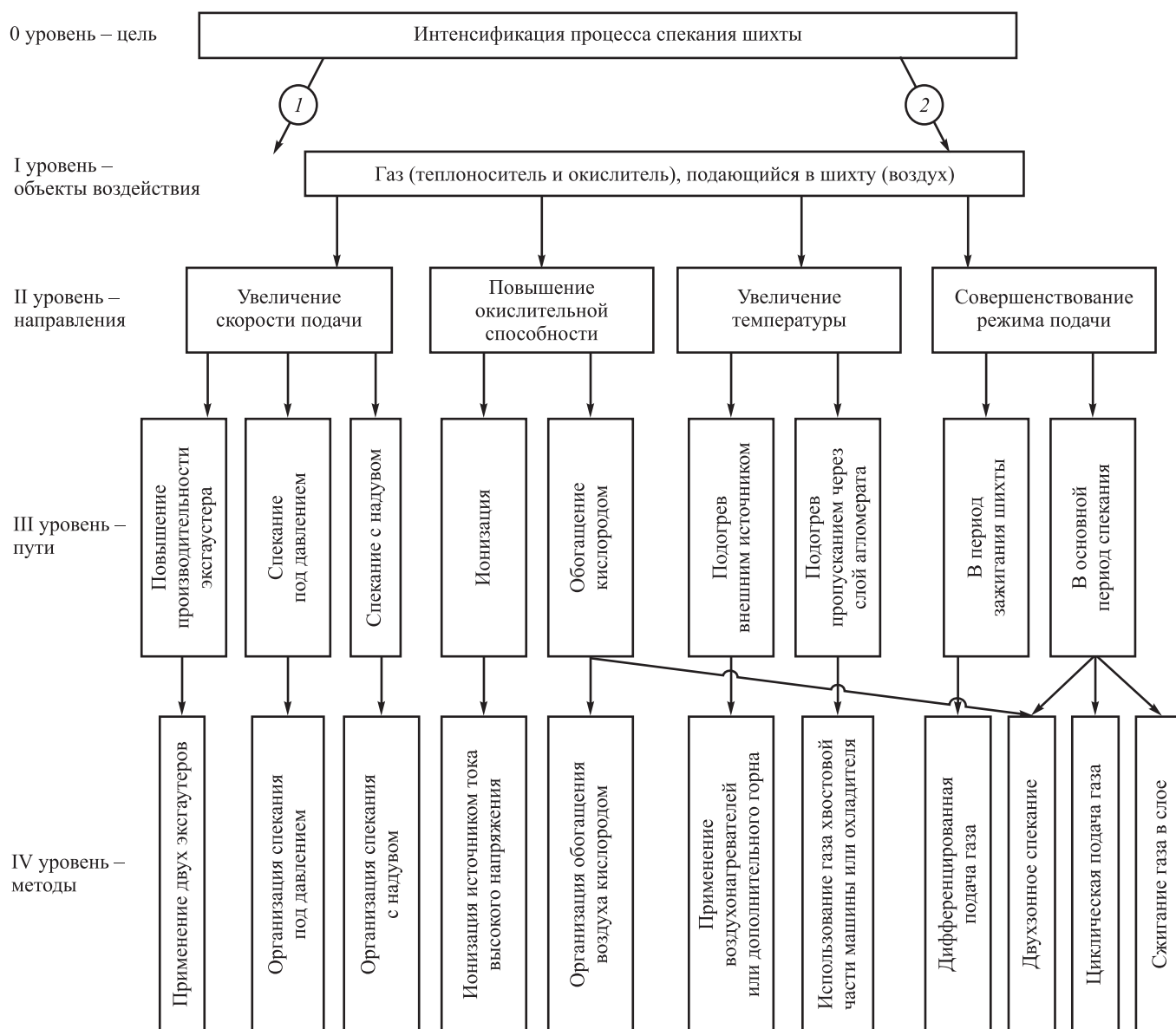


Рис. 2. Газовоздушная часть комплексной системной классификации приемов интенсификации агломерационного процесса

Fig. 2. Gas-air part of the complex system classification of sintering process intensification techniques

для сравнительной оценки интенсивности спекания. Это связано с тем, что их значения зависят соответственно от выхода годного агломерата из шихты (т. е. выхода спека из шихты и технологии его обработки) и теплового эффекта горения углерода, а это факторы, которые выходят за рамки сущности понятия интенсивности агломерации и отличаются в разных условиях спекания.

Использование при расчете показателей интенсивности спекания значения коэффициента выхода годного агломерата из шихты затрудняет их сравнительную оценку, что связано с нечеткостью термина «годный агломерат», массовая доля мелочи в котором сущест-

венно различается на различных аглофабриках. Представительное сравнение производительности аглопроцесса возможно лишь с учетом суммарного выхода возврата, образующегося по всему тракту транспортировки агломерата до доменной печи, либо результатов испытания прочности агломерата в барабане.

Комплексную системную классификацию технологических приемов интенсификации агломерационного процесса целесообразно осуществлять на основе вещественно-компонентного принципа с использованием четырех уровней разделения – объекты, направления, пути и методы, при котором каждый последующий уровень конкретизирует и развивает предыдущий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Вегман Е.Ф., Пыриков А.Н., Жак А.Р. Интенсификация агломерационного процесса. М.: Машиностроение, 1995. 126 с.
2. Шурхал В.А. Интенсификация процессов окускования железорудных материалов // Черная металлургия. 1985. № 13. С. 7–27.
3. Интенсификация процессов окускования рудных материалов: Сборник научных трудов / Под ред. В.А. Шурхала. Киев: Наукова думка, 1987. 176 с.
4. Кривенко С.В., Томаш А.А., Русских В.П. Интенсификация процесса агломерации за счет увеличения скорости горения топлива в слое // Металл и литье Украины. 2009. № 7–8. С. 63–68.
5. Плотников В.В., Сайдгареев Л.Н. Интенсифікація агломераційного процесу за рахунок вдосконалення технології комбінованого огрудування і завантаження шихти // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2012. Вип. 25. С. 41–46.
6. Besta P., Wicher P. The optimization of the production of sinter as the feedstock of the blast furnace process // Metalurgija. 2017. Vol. 56. No. 1–2. P. 131–134.
7. VDOKUMENTS. Sintering plant at a glance. 72 p. Available at URL: <https://vdocuments.mx/sintering-plant-at-a-glance.html>
8. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. Научное издание. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. 400 с.
9. Савельев С.Г., Шаповалов В.А. Показатели интенсивности агломерационного процесса // Вісник Криворізького технічного ун-ту: Зб. наукових праць. 2008. Вип. 21. С. 78–82.
10. Сырье для черной металлургии: Справочное издание: В 2-х т. Т. 1. Сырьевая база и производство окускованного сырья (сырье, технологии, оборудование) / Под ред. В.М. Чижиковой. М.: Машиностроение-1, 2001. 896 с.
11. Савельев С.Г., Великохатко Я.А. Математическое моделирование процесса перемещения зоны горения при спекании аглошхты // Вісник Криворізького техн. ун-ту: Зб. наук. праць. 2014. Вип. 37. С. 108–113.
12. Савельев С.Г. Развитие представлений о тепловых показателях агломерационного процесса // Металургія. Наукові праці Запорізької держ. інжен. акад. 2017. Вип. 2 (38). С. 81–84.
13. Журавлев Ф.М., Лялюк В.П., Кассим Д.А. и др. Окускованный, полностью офлюсованный железорудный материал для доменной плавки с лучшими характеристиками агломерата и окатышей // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2015. № 1. С. 31–38.
14. Семакова В.Б., Пилугин Е.И. Исследование показателей производительности агломерационного процесса // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. 2015. № 1. (30). С. 41–50.
15. Лотош В.Е. Фундаментальные основы природопользования: В 4-х кн. Книга 1. Технологии основных производств в природопользовании. 4-е изд. доп. Екатеринбург: Уральский государственный университет путей сообщения, 2007. 561 с.
16. А.с. 1790616 СССР, МКІ5 С 22 В 1/16. Способ агломерации / Б.М. Боранбаев, Н.С. Минаков, Ю.С. Юсфин и др.; заявл. 04.05.90; опубл. 23.01.93, Бюл. № 3.
17. Безверхий И.В., Томаш А.А. Исследование влияния интенсифицирующих факторов на показатели процесса агломерации // Наукові праці ДонНТУ, Металургія. Вип. 11 (159). 2009. С. 3–12.
18. Товаровский И.Г. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сборник научных трудов. 2014. Вип. 28. С. 117–131.
19. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. М.: Металлургия, 1978. 208 с.
20. Совершенствование технологии и оборудования производства железорудного сырья для современной доменной плавки /
1. Vegman E.F., Pyrikov A.N., Zhak A.R. *Intensification of Sintering Process*. Moscow: Mashinostroenie, 1995, 126 p. (In Russ.).
2. Shurkhal B.A. Intensification of iron ore materials agglomeration. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 1985, no. 13, pp. 7–27. (In Russ.).
3. *Intensification of Ore Materials Agglomeration: Proceedings*. Shurkhal B.A. ed. Kiev: Naukova dumka, 1987, 176 p. (In Russ.).
4. Krivenko S.V., Tomash A.A., Russkikh V.P. Sintering process intensification by increasing the fuel burning rate in a layer. *Metall i lit'e Ukrainy*. 2009, no. 7–8, pp. 63–68. (In Russ.).
5. Plotnikov V.V., Saitgareev L.N. Sintering process intensification by improving the technology of combined pelletizing and charge loading. *Visnik Priazov's'kogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: Tekhnichni nauki*. 2012, issue 25, pp. 41–46. (In Ukr.).
6. Besta P., Wicher P. The optimization of the production of sinter as the feedstock of the blast furnace process. *Metalurgija*. 2017, vol. 56, no. 1–2, pp. 131–134.
7. *VDOKUMENTS. Sintering plant at a glance*. 72 p. Available at URL: <https://vdocuments.mx/sintering-plant-at-a-glance.html>
8. Korotich V.I., Frolov Yu.A., Bezdezhskii G.N. *Sintering of Ore Materials*. Yekaterinburg: USTU-UIPI, 2003, 400 p. (In Russ.).
9. Savel'ev S.G., Shapovalov V.A. Intensity parameters of sintering process. *Visnik Krivoriz'kogo tekhnichnogo un-tu: zb. naukovikh prats'*. 2008, issue 21, pp. 78–82. (In Russ.).
10. *Raw Materials for Ferrous Metallurgy: Reference edition. In 2 vols. Vol. 1: Raw Material Base and Production of Agglomerated Raw Materials (raw materials, technologies, equipment)*. Chizhikova V.M. ed. Moscow: Mashinostroenie-1, 2001, 896 p. (In Russ.).
11. Savel'ev S.G., Velikokhat'ko Ya.A. Mathematical modeling of combustion zone movement during sintering charge agglomeration. *Visnik Krivoriz'kogo tekhn. un-tu: zb. nauk. prats'*. 2014, issue 37, pp. 108–113. (In Russ.).
12. Savel'ev S.G. Development of ideas on thermal parameters of sintering process. *Metalurgiya. Naukovi pratsi Zaporiz'koi derzhavnoi inzhenernoi akademii*. 2017, no. 2 (38), pp. 81–84. (In Russ.).
13. Zhuravlev F.M., Lyalyuk V.P., Kassim D.A. etc. Agglomerated, fully offluxed iron ore material for blast furnace smelting with the best characteristics of sinter and pellets. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2015, no 1, pp. 31–38. (In Russ.).
14. Semakova V.B., Pilyugin E.I. Research of sintering process productivity indicators. *Visnik Priazov's'kogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: Tekhnichni nauki*. 2015, no. 1(30), pp. 41–50. (In Russ.).
15. Lotosh V.E. *Fundamental Principles of Nature Management. In 4 books. Book 1: Technologies of Main Production in Nature Management*. Yekaterinburg: Ural Univ. of Railway Transport, 2007, 561 p. (In Russ.).
16. Boranbaev B.M., Minakov N.S., Yusfin Yu.S. etc. *Method of sintering*. Certificate of authorship USSR no. 1790616, MPK5 C22B 1/16. *Bulleten' izobretenii*. 1993, no. 3. (In Russ.).
17. Bezverkhii I.V., Tomash A.A. Influence of intensifying factors on sintering process indicators. *Naukovi pratsi DonNTU, Metalurgiya*. 2009, no. 11 (159), pp. 3–12. (In Russ.).
18. Tovarovskii I.G. Normative assessment of impact of blast furnace smelting parameters on coke consumption and productivity. *Fundamental and Applied Problems of Ferrous Metallurgy: Proceedings*. 2014, no. 28, pp. 117–131. (In Russ.).
19. Korotich V.I. *Fundamentals of Theory and Technology of Raw Materials Preparation for Blast Furnace Melting*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 208 p. (In Russ.).
20. Lyalyuk V.P., Stupnik N.I., Zhuravlev F.M. etc. *Improving the Technology and Equipment for Iron Ore Raw Materials Production for*

В.П. Лялюк, Н.И. Ступник, Ф.М. Журавлев и др. Кривой Рог: Дионат, 2017. 368 с.

21. Засельский В.И., Пополов Д.В. Повышение качества агломерата и производительности агломашины путем подпрессовки шихты // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2010. № 5. С. 34–36.
22. Datta S.S., Das B.K., Balaji S.A., Das A. Process improvement in sintering by bed humidification // AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings. 2006. Vol. 1. P. 207–213.

Modern Blast Furnace Smelting. Kryvyi Rih: Dionat, 2017, 368 p. (In Russ.).

21. Zasel'skii V.I., Popolov D.V. Improving the quality of sinter and productivity of the sintering machine by charge pressing. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2010, no 5, pp. 34–36. (In Russ.).
22. Datta S.S., Das B.K., Balaji S.A., Das A. Process improvement in sintering by bed humidification. *AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings*. 2006, vol. 1, pp. 207–213.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сергей Геннадиевич Савельев, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов и литейного производства, Криворожский национальный университет

E-mail: comher@bk.ru

Sergei G. Savel'ev, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metals and Foundry, Kryvyi Rih National University

E-mail: comher@bk.ru

Марина Николаевна Кондратенко, старший преподаватель кафедры металлургии черных металлов и литейного производства, Криворожский национальный университет

Marina N. Kondratenko, Senior Lecturer of the Chair of Ferrous Metals and Foundry, Kryvyi Rih National University

Поступила в редакцию 02.07.2020
После доработки 27.09.2020
Принята к публикации 01.03.2021

Received 02.07.2020
Revised 27.09.2020
Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 669.054.82

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-192-199



БЕЗОТХОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОВШЕВОГО И ЭЛЕКТРОПЕЧНОГО ШЛАКА

О. Ю. Шешуков^{1,2}, Д. К. Егиазарьян^{1,2}, Д. А. Лобанов²

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

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

Аннотация. Повторное использование техногенных отходов в черной металлургии может разрешить актуальную проблему комплексного применения имеющегося сырья ввиду истощаемости минеральных ресурсов. Металлургические шлаки перерабатываются не полностью, из-за чего их остатки складываются в отвалы предприятий и тем самым загрязняют окружающую среду. Эти остатки могут быть преобразованы в качественный промышленный продукт. Некоторые виды шлаков возможно эффективно перерабатывать совместно ввиду того, что, взаимодействуя между собой, части компонентов образуют новый продукт. В данной работе представлено исследование по совместной безотходной утилизации ковшевого и электропечного шлака черной металлургии, нацеленное на получение одновременно портландцементного клинкера и передельного чугуна. Приведено описание недостатков промышленных способов переработки данных шлаков, показана актуальность переработки ковшевого шлака. Представлены результаты математического моделирования жидкотекучести шлаков в зависимости от их состава, на основе которых проведены реальные исследования, приведена методика эксперимента. Определен химический состав шихты, позволяющий перерабатывать данные шлаки полностью, без какого-либо остатка, а также отходы обжига известняка при их наличии. В ходе такой переработки получаются передельный чугун и портландцементный клинкер качества, соответствующего ГОСТ. Также описаны результаты замеров вязкости разных составов шлака, дано описание полученных фаз шлака, представлен конечный температурный режим. Приводятся результаты опытно-промышленных испытаний разработанного способа утилизации, представлена цельная технологическая цепочка, предусматривающая использование роторно-наклонных печей.

Ключевые слова: ковшевой шлак, электропечной шлак, клинкер, чугун, химический состав, фазовый состав, техногенные образования

Финансирование: Работа проводилась по госзаданию ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования: Шешуков Ю.А., Егиазарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 192–199. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-192-199>

Original article

WASTELESS PROCESSING OF LADLE FURNACE AND ELECTRIC ARC FURNACE SLAG

O. Yu. Sheshukov^{1,2}, D. K. Egiazar'yan^{1,2}, D. A. Lobanov²

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (28 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

² Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

Abstract. The actual problem of mineral resources depletion in ferrous metallurgy can be effectively solved by complex reuse of technogenic waste. That waste is mostly presented by EAF (electric arc furnace) slag and LF (ladle furnace) slag. These two kinds of slag have no complex full utilization. The residues of slag are going to the dump and then the slag dump locations pollute the environment. However, the residues of EAF and LF slag can be transformed into the valuable industrial product by interaction of the slag components. This work presents the research for joint wasteless processing of EAF and LF slag with production of Portland clinker and cast iron. The article describes disadvantages of known methods of each slag processing; the paper also shows the significance of LF slag utilization. Design and calculations of the research are presented as well as its experiment methodology. The final results show five chemical compositions for the mixtures, which allow the complex processing of this slag without any waste left. Such processing provides the production of cast iron and Portland clinker both meeting requirements of normative documents. The paper also describes the results of viscosity measurements of slag compositions, the obtained slag phases, and presents the final temperature conditions. The work also considers the results of industrial tests for the developed processing technology and a complete technological chain involving the use of tilt rotary furnaces.

Keywords: ladle furnace slag, electric arc furnace slag, Portland clinker, cast iron, chemical composition, phase composition, technogenic formations

Funding: The work was performed according to the state assignment of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Sheshukov O.Yu., Egiazar'yan D.K., Lobanov D.A. Wasteless processing of ladle furnace and electric arc furnace slag. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 192–199. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-192-199>

ВВЕДЕНИЕ

В черной металлургии к техногенным образованиям в основном относят шлаки, составляющие 80 – 85 % общего количества твердых отходов. Это шлаки электросталеплавильного производства и ковшевой обработки стали. Площади, занятые шлаковыми отвалами, превышают 2,2 тыс. га. Такие площади, находясь в городской черте, около металлургических заводов, изменяют ландшафт, загрязняют земельные угодья, негативно в целом воздействуют на окружающую природную среду, тем самым ухудшая экологическую обстановку [1 – 3]. В то же время шлаки черной металлургии, преимущественно электропечные, содержат до 10 % металлического и около 30 % оксидного железа. Это означает, что такие шлаки могут быть эффективно переработаны и повторно использованы в виде качественного сырья для производственных нужд. Повторное использование позволяет разрешить актуальную проблему комплексного применения имеющегося сырья ввиду истощаемости минеральных ресурсов.

Окисленные конвертерные и электросталеплавильные шлаки имеют примерно следующий состав, %: 30 – 45 CaO; 15 – 20 SiO₂; 20 – 40 Fe_nO_m; 3 – 10 MgO; 3 – 5 Al₂O₃. Стоит отметить, что в таких шлаках содержится до 5 – 8 % металлического железа, представленного в виде корольков и мелких скрапин, а также до 3 – 4 % свободной не усвоившейся извести. Шлаки агрегатов ковш-печь (АКП) содержат, %: 55 – 60 CaO; 15 – 18 SiO₂; до 8 Al₂O₃; менее 1 FeO; до 10 MgO, а также незначительное количество фосфора.

В основном переработка электросталеплавильных шлаков направлена на то, чтобы извлечь металлическое и оксидное железо, при этом силикатная часть шлака направляется в отвал [4 – 7]. Существуют также работы, направленные на преобразование силикатной части электропечного шлака в материал для строительных работ, при этом часть силикатного и металлического остатка также направляется в отвал [8 – 13]. По опыту имеющихся работ можно сказать, что данный шлак можно преобразовать в качественный товарный продукт – сталь или компоненты для строительных работ [14 – 16].

Переработка ковшевого шлака чаще всего связана с его преобразованием в твердую фракцию путем стабилизации, поскольку он чаще всего представлен в виде пылевидной фракции, которую сложно переработать доступными средствами. Кроме того, мелкозернистый порошок относится к токсичным материалам. Его частицы легко аэрируются, распространяются на большие территории, растворяются в осадочных и грунтовых водах. При обработке таких шлаков на дробильно-сортировочных установках происходит значительное пылеобразование и ухудшение качества производимого щебня, что свидетельствует о невозможности переработки данных шлаков в твердом виде. Стабилизированная

фракция направляется на переработку в стройматериалы, при этом ее незначительная металлическая часть и остатки силикатной не перерабатываются полностью и направляются в отвал [17 – 20]. Однако из оставшихся компонентов можно образовать ценный промышленный продукт. Например, портландцементный клинкер и получить чугун из остатков оксида железа.

Анализ направляющихся в отвал компонентов шлаков показывает, что ковшевой и электропечной шлак могут быть эффективно совместно переработаны полностью с получением из них портландцементного клинкера и чугуна. Таким образом, цель данной работы связана с исследованием и разработкой технологии совместной переработки электропечного и ковшевого шлака. В ходе переработки должно получиться два товарных продукта – металлургический чугун и портландцементный клинкер, соответствующие требованиям ГОСТ.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для того, чтобы получить портландцементный клинкер, нужно, чтобы в финальном продукте содержался алит (3CaO·SiO₂ или C₃S) в количестве от 50 до 70 % (по массе), белит (2CaO·SiO₂ или C₂S) в количестве от 15 до 30 % (по массе), 5 – 10 % (по массе) целита (3CaO·Al₂O₃ или C₃A) и столько же браунмиллерита (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ или C₄AF) [21]. Для того, чтобы восстановить железо из оксидов шлака, необходимо соблюсти восстановительные условия – высокотемпературный режим и наличие восстановителя.

Нагрев проводился до 1400 – 1600 °С, чтобы сформировать клинкер и восстановить железо. Ввиду того, что получить клинкер из шлаков является более сложной технологической задачей, исследование было начато с задачи по определению области и химических составов шихты, позволяющих получить шлаковый клинкер. С помощью шлаковых атласов и тройных диаграмм была определена первичная область *A – B – C*, охватывающая составы ковшевого и электропечного шлака, захватывающая при этом области существования алита, белита и целита (рис. 1).

Область *A – B – C* была разбита на 14 точек с шагом в 4,75 % (по массе) по содержанию CaO, SiO₂ и Al₂O₃ при постоянном содержании MgO (5 % (по массе)). На основании расчетов по полимерной модели строения шлаков [22] для каждой из точек определялась расчетная вязкость и количество свободной извести, влияющей на жидкотекучесть шлака. Расчетные данные показали оптимальные значения вязкости для области *A – B – C* (от 0,1 до 0,6 Па·с) и минимальные значения свободной извести (менее 10 % (по массе)). Следующим шагом стала проверка расчетных значений в лабораторных условиях.

В соответствии с планом проведения эксперимента, компоненты смеси дробились, смешивались до

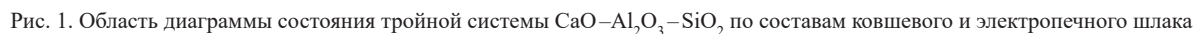


Fig. 1. Area of state diagram of ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, corresponding to the compositions of the ladle and electric furnace slag

Таким образом, на базе полученных результатов выявлена область существования фаз портландцементного клинкера. Далее установлена новая, более узкая область проведения эксперимента, для того, чтобы выявить конкретные области существования фаз клинкера. Всего проведено три серии опытов и получена финаль-

Также на этом этапе к смеси добавлялось боратное стекло, содержащее 8,88 % B_2O_3 от общей массы с целью коррекции стабилизации шлака. Борное стекло является дешевым отходом, требующим переработки [23]. Оно вводилось в смеси в количестве от 0,02 до 2,4 % от общей массы составов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В ходе первых серий опытов получено заключение о том, что образцы обладают оптимальной жидкоподвижностью от 0,1 до 0,6 Па·с при температурах 1540 – 1560 °С и 10-мин выдержке образцов в при этих температурах. Со снижением температуры росла вязкость шлака, что негативно сказывалось на жидко-

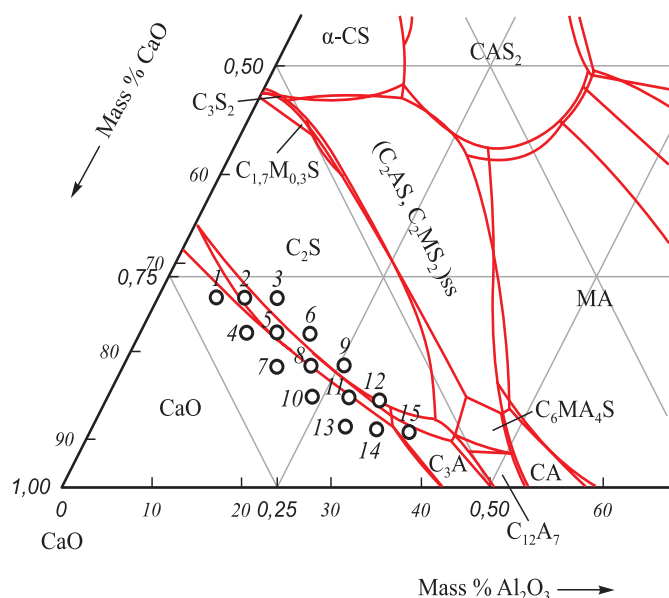


Рис. 2. Финальная область проведения эксперимента, нанесенная на диаграмму CaO–Al₂O₃–SiO₂ при 5 %-ном содержании MgO

Fig. 2. Final area of plotted experiment on the CaO–Al₂O₃–SiO₂ diagram at 5 % of MgO

подвижности. Кроме того, получен один образец кускового стабильного шлака (состав «А»), соответствующего по фазовому составу требованиям к клинкеру. Его химический состав, % (по массе): 66,5 CaO; 9,5 Al₂O₃;

19 SiO₂; 5 MgO. В ходе финальной серии опытов получено четыре образца шлака (5, 6, 8, 14), соответствующих составу клинкера. Как важный фактор при анализе результатов учитывалось, что в ГОСТ 31108 «Цементы общестроительные. Технические условия» указано, что сумма β-C₂S фазы и фазы C₃S должна составлять более 67 % (табл. 1).

В табл. 2 приведены данные по полученной стабильности шлаков в финальной серии опытов. Оценка распада и стабильности шлаков проводилась визуально: оценивалось процентное количество рассыпавшейся и твердой фракции.

Последующим шагом стала проверка возможности получения чугуна и клинкера, соответствующих требованиям ГОСТ из реальных шлаков. Для этого был отобран состав имеющихся шлаков АКП и ДСП с ПАО «Северский трубный завод». В данных шлаках железо содержалось исключительно в виде оксида FeO. Шихта была подобрана в соответствии с образцами 5, 6, 8, 14 (табл. 1) и образцом «А» из первых серий опытов. Таким образом проведено пять плавок. Лабораторные эксперименты осуществлялись по представленной выше методике с соблюдением выявленного температурного режима. Для восстановления железа использовался кокс в качестве углеродистого восстановителя. С помощью программы HSC Chemistry 6.0 выявлено, что на 1 % FeO приходится 0,167 % углеродистого восстановителя, что было использовано при

Т а б л и ц а 1

Химический состав, вязкость и фазовый состав шлаков финальной серии опытов

Table 1. Phase and chemical composition, viscosity of slag samples in the final test series

Номер шлака	Состав смеси, % (по массе)					Вязкость, Па·с		Сумма C ₃ S и β-C ₂ S, %
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	боратное стекло	расчетная	измеренная	
1	67,01	5,25	19,29	5,00	3,69	0,088	0,105	59,18
2	63,69	9,10	19,96	5,00	2,40	0,115	1,703	56,25
3	60,28	12,90	20,45	5,00	1,46	0,139	0,101	67,74
4	65,64	11,01	16,59	5,00	1,89	0,138	0,117	59,27
5*	62,19	14,78	17,00	5,00	1,11	0,170	0,216	77,75
6*	58,68	18,51	17,27	5,00	0,59	0,198	0,265	67,11
7	64,08	16,65	13,50	5,00	0,82	0,218	0,189	48,66
8*	60,54	20,36	13,72	5,00	0,41	0,254	0,110	74,50
9	56,96	24,04	13,84	5,00	0,17	0,287	0,827	58,69
10	60,60	24,04	10,20	5,00	0,17	0,368	0,135	56,70
11	56,98	27,70	10,26	5,00	0,06	0,406	0,122	56,67
12	53,35	31,35	10,28	5,00	0,02	0,440	0,403	55,15
13	60,63	27,70	6,62	5,00	0,06	0,567	0,248	43,80
14*	56,99	31,35	6,64	5,00	0,02	0,603	0,469	74,45
15	53,35	34,99	6,64	5,00	0,02	0,634	0,862	64,22

* Составы, соответствующие портландцементному клинкеру.

Т а б л и ц а 2

**Визуальная стабильность шлаков
финальной серии опытов**

Table 2. Visual stability of slag samples in the final test series

Номер шлака	Распад, %	Стабильность, %
1	100	0
2	100	0
3	85	15
4	100	0
5*	0	100
6*	0	100
7	100	0
8*	0	100
9	85	15
10	85	15
11	85	15
12	0	100
13	100	0
14*	0	100
15	0	100
* Составы, соответствующие портландцементному клинкеру.		

шихтовании. Моделирование проводилось по расчету химической реакции восстановления железа с помощью углерода.

По итогам каждой из пяти плавов получен чугун, соответствующий требованиям ГОСТ 805 к передельному чугуну марки ПЛ1. Химический состав чугуна, % (по массе): 3,13 С; 1,26 Мн; 0,109 Si; 0,036 Р; 0,021 S.

Таким образом, на данном этапе имеется заключение о пяти шихтовых составах, из которых получается портландцементный клинкер и чугун при совместной высокотемпературной переработке (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Конечные составы шлаков для получения
клинкера и чугуна**

Table 3. Slags compositions for production of cast iron and clinker

Номер смеси	Состав смеси, % (по массе)				
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Боратное стекло
1	66,50	9,50	19,00	5,00	0,00
2	62,19	14,78	17,00	5,00	1,11
3	58,68	18,51	17,27	5,00	0,59
4	60,54	20,36	13,72	5,00	0,41
5	56,99	31,35	6,64	5,00	0,02

Полученные продукты соответствуют ГОСТ, все исходные материалы полностью перерабатываются в товарные продукты.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ

По результатам лабораторных работ предложена следующая последовательность операций для получения чугуна и клинкера на промышленном производстве:

- подготовка компонентов шихты к загрузке (сортировка, взвешивание, помол, перемешивание);
- загрузка шихты в дуговую печь;
- расплавление шихты при температуре 1540 – 1560 °С;
- выдержка расплава в течение 10 мин, слив и охлаждение расплава.

С целью отработки данной технологии проведены испытания на опытном производстве ПАО «Ключевской завод ферросплавов». Всего проведено три опытных плавки (табл. 4). Состав шихты для первой плавки соответствовал составу 1 из лабораторных опытов (табл. 3), составы для второй и третьей плавки представляли этот же состав, скорректированный на добавление окислы для большего восстановления чугуна.

Т а б л и ц а 4

Состав шихты для промышленных плавов

Table 4. Charge composition for industrial heats

Наименование компонента шихты	Содержание в шихте					
	% (по массе)			кг		
Номер плавки	1	2	3	1	2	3
Шлак ДСП	60,0	63,0	60	30,0	31,5	30
Шлак АКП	20,0	20,0	20	10,0	10	10
Известь (пыль циклонов)	20,0	17,0	20	10,0	8,5	10
Коксик (сверх 100 %)	10,0	3,5	19,2	5,0	1,75	9,6
Окалина (сверх 100 %)	–	3,0	50	–	1,5	50

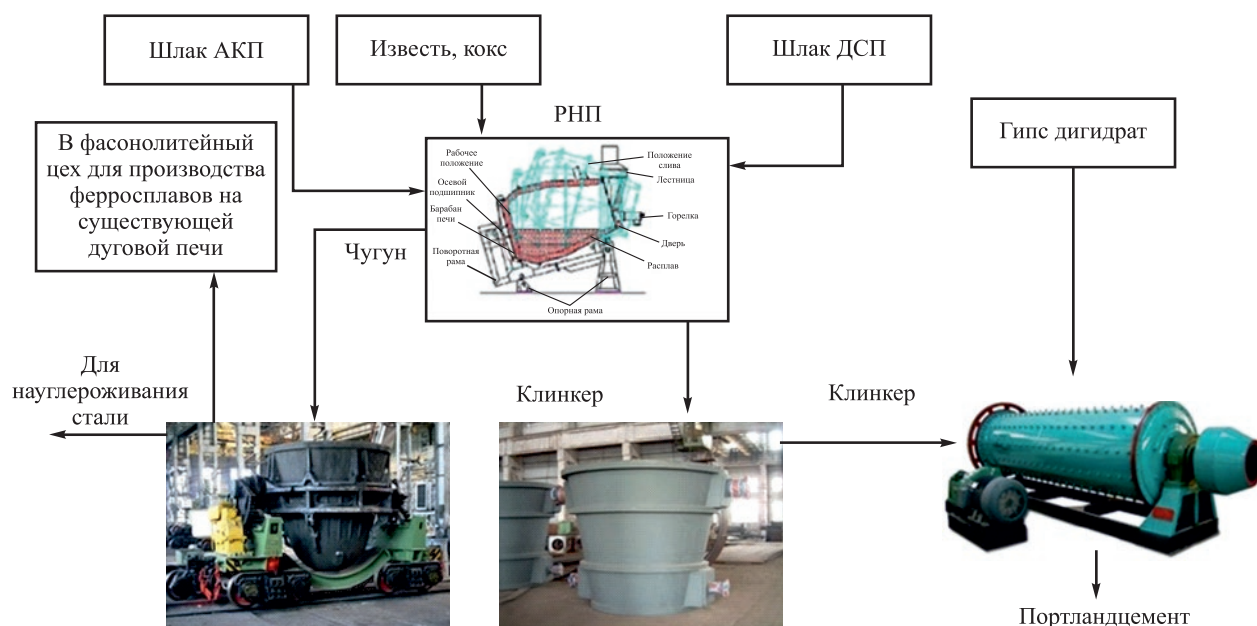


Рис. 3. Разработанная технологическая схема переработки шлаков АКП и ДСП с получением товарных продуктов

Fig. 3. Possible technological scheme for EAF and LF slag processing for industrial products manufacturing

Чугун плавов № 1 и 3 соответствовал требованиям ГОСТ 805 «Чугун передельный. Технические условия» к марке П1. Полученный в результате каждой из плавов клинкер с отличиями друг от друга до 0,001 % содержал 58 % $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 23 % $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и 19 % $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что соответствует требованиям ГОСТ 31108 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Данные результаты подтверждают возможность получения предлагаемым способом одновременно чугуна и портландцементного клинкера.

В результате плавки № 2 не получился чугун, удовлетворяющий требованиям ГОСТ вследствие того, что температура в дуговой печи превысила 1600 °C и произошло образование карбидов CaC_2 . В связи с этим для разработки технологической схемы переработки шлаков использовали роторно-наклонную печь, в которой не производится перегрев и она отличается более дешевой ценой по сравнению с дуговой печью.

Печь представляет собой цилиндрическую емкость, слегка наклоненную по горизонтали, которая медленно вращается по своей оси. Обрабатываемое вещество подается в верхний конец барабана. В то время как печь вращается, вещество плавно опускается в нижний конец и подвергается смешиванию и перемешиванию. Горячие газы проходят по печи, иногда в том же направлении, что и обрабатываемое вещество – параллельно, но обычно в противоположном направлении. Горячие газы могут появляться в выносной топе, либо образуются от внутреннего пламени в печи. Это пламя выходит из трубы форсунки – печной форсунки, которая работает как горелка Бунзена. Топливом для этого может быть газ, масло, размельченный нефтяной кокс или молотый уголь [24].

Разработанная схема переработки шлаковых отходов на роторно-наклонной печи (РНП) показана на рис. 3.

По данной технологии шлаки АКП и ДСП шихтуются в соответствии с полученными составами шихты для утилизации шлаков. После смешения смеси подаются в роторно-наклонную печь, где происходят процессы восстановления и плавления. После этого готовый металл (чугун) сливается в АКП для дальнейшей обработки, а полученный шлаковый остаток (клинкер) подается дальше на его доработку до портландцемента, где предварительно смешивается с гипсовым дигидратом.

Выводы

По итогам проведенной работы сделано заключение о том, что ковшевой и электропечной шлак действительно могут быть совместно переработаны без какого-либо остатка. В ходе лабораторных опытов получено пять химических составов шихты, которые позволяют полностью перерабатывать представленные шлаки. Лабораторные и промышленные испытания подтвердили возможность получения передельного чугуна и портландцементного клинкера путем переработки шлаков. При этом получаемый чугун и клинкер соответствуют качеству, требуемому по нормативным документам.

Разработана и представлена технологическая схема совместной переработки электропечного и ковшевого шлака с использованием роторно-наклонной печи, в ходе которой образуются товарные продукты и не остается непереработанного остатка. Предложенная технология позволяет реализовать полную утилизацию представленных видов шлаков, решая тем самым вопрос антропогенной нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Зимин А.И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // *Сталь*. 2000. № 11. С. 99–102.
2. Смирнов Л.А., Сорокин Ю.В., Демин Б.Л. и др. Современные технологии и оборудование по переработке и использованию техногенных отходов металлургического производства // Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»: ТЕХНОГЕН-2017. Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 29–33.
3. Гудим Ю.А., Голубев А.А., Овчинников С.Г. Современные способы безотходной утилизации сталеплавильных шлаков // *Сталь*. 2009. № 7. С. 93–95.
4. Егiazарьян Д.К., Шаманов А.Н., Шешуков О.Ю. и др. Анализ рафинировочных свойств и вязкости шлаков внепечной обработки стали // Сборник трудов 72-й Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования». Магнитогорск. 2014. Т. 1. С. 180–185.
5. Уфимцев В.М., Коробейников Л.А. Шлаки в составе бетона: новые возможности // *Технологии бетонов*. 2014. № 6. С. 50–53.
6. Клачков А.А., Красильников В.О., Зуев М.В. и др. Передовые технологии эксплуатации футеровки электросталеплавильной печи на примере ДСП-135 ОАО «Северский трубный завод» // *Новые огнеупоры*. 2012. № 3. С. 99–104.
7. Аксенова В.В., Сафонов В.М. Исследование равновесия системы «шлак-металл» перед выпуском из ДСП-160 // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство. Материалы 13-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 23–25 ноября 2016 г., Старый Оскол. Т. II. С. 15–18.
8. Song Q., Shen B., Zhou Z. Effect of blast furnace slag and steel slag on cement strength, pore structure and autoclave expansion // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 168–170. P. 17–20. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.168-170.17>
9. Skaf M., Manso M.J., Aragon A., Fuente-Alonso J.A., Ortega-López V. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use // *Resources, Conservation and Recycling*. 2017. Vol. 120. P. 176–185. <http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.12.009>
10. Abu-Eishah S., El-dieb A., Bedir M. Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 34. P. 249–256. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.012>
11. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 805–811. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>
12. Santamaría A., Rojí E., Skaf M., Marcos I., Gonzalez J.J. The use of steelmaking slags and fly ash in structural mortars // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 106. P. 364–373. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.121>
13. Manso J.M., Gonzalez J., Polanco J. A. Electric arc furnace slag in concrete // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2004. Vol. 16. No. 6. P. 639–645. [http://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:6\(639\)](http://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:6(639))
14. Sheshukov O.Yu., Mikheenkova M.A., Egiaryan D.K., Ovchinnikova L.A., Lobanov D.A. Chemical stabilization features of ladle furnace slag in ferrous metallurgy // *KnE Materials Science. TECHNOGEN-2017*. P. 59–64. <http://doi.org/10.18502/kms.v2i2.947>
15. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Лобанов Д.А. Шлаковые техногенные образования как материал для получения силикатных товарных продуктов и чугуна // *Машиностроение*. 2018. Т. 6. № 1. С. 46–51.
16. Лобанов Д.А., Михеенков М.А., Шешуков О.Ю. и др. Особенности формирования шлаков черной металлургии и возможные пути улучшения технологии металлургического передела и комп-
1. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Zimin A.I. Processing metallic-slag materials. *Steel in Translation*. 2000, vol. 30, no. 11, pp. 61–64.
2. Smirnov L.A., Sorokin Yu.V., Demin B.L., etc. Modern technologies and equipment for the processing and use of industrial wastes of metallurgical production. In: *Proc. of Int. Cong. "Fundamental Basics of Technologies for Technogenic Waste": TECHNOGEN-2017*. Yekaterinburg: UB RAS, 2017, pp. 29–33. (In Russ.).
3. Gudim Yu.A., Golubev A.A., Ovchinnikov S.G. Modern methods of wasteless steel slag utilization. *Stal'*. 2009, no. 9, pp. 93–95. (In Russ.).
4. Egiazar'yan D.K., Shamanov A.N., Sheshukov O.Yu., etc. Analysis of the refining properties and viscosity of ladle furnace slag. In: *Proc. of 72nd Int. Sci. Tech. Conf. "Actual Problems of Modern Science, Technics and Education"*. Magnitogorsk, 2014, vol. 1, pp. 180–185. (In Russ.).
5. Ufimtsev V.M., Korobeinikov L.A. Slags in concrete: new possibilities. *Tekhnologii betonov*. 2014, no. 6, pp. 50–53. (In Russ.).
6. Klachkov A.A., Krasil'nikov V.O., Zuev M.V., etc. Advanced technologies for EAF lining operation on the example of EAF-135 of "Seversky Pipe Plant" OJSC. *Novye огнеупоры*. 2012, no. 3, pp. 99–104. (In Russ.).
7. Akseanova V.V., Safonov V.M. Balance of slag-metal system before tapping from EAF-160. In: *Mater. of 13th Int. Russ. Sci.- Pract. Conf. "Modern Problems of Mining and Metallurgical Complex"*. Stary Oskol: 2016, vol. II, pp. 15–18. (In Russ.).
8. Song Q., Shen B., Zhou Z. Effect of blast furnace slag and steel slag on cement strength, pore structure and autoclave expansion. *Advanced Materials Research*. 2011, vol. 168–170, pp. 17–20. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.168-170.17>
9. Skaf M., Manso M.J., Aragon A., Fuente-Alonso J.A., Ortega-López V. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017, vol. 120, pp. 176–185. <http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.12.009>
10. Abu-Eishah S., El-dieb A., Bedir M. Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 34, pp. 249–256. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.012>
11. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G. D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 152, no. 2, pp. 805–811. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>
12. Santamaría A., Rojí E., Skaf M., Marcos I., Gonzalez J.J. The use of steelmaking slags and fly ash in structural mortars. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 106, pp. 364–373. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.121>
13. Manso J.M., Gonzalez J., Polanco J. A. Electric arc furnace slag in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2004, vol. 16, no. 6, pp. 639–645. [http://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:6\(639\)](http://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:6(639))
14. Sheshukov O.Yu., Mikheenkova M.A., Egiaryan D.K., Ovchinnikova L.A., Lobanov D.A. Chemical stabilization features of ladle furnace slag in ferrous metallurgy. *KnE Materials Science. TECHNOGEN-2017*, pp. 59–64. <http://doi.org/10.18502/kms.v2i2.947>
15. Mikheenkova M.A., Sheshukov O.Yu., Lobanov D.A. Slag technogenic formations as a material for the production of silicate products and pig iron. *Mashinostroenie: setevoi elektronnyi nauchnyi zhurnal*. 2018, vol. 6, no. 1, pp. 46–51. (In Russ.).
16. Lobanov D.A., Mikheenkova M.A., Sheshukov O.Yu., etc. Ferrous metallurgical slag formation and improving the technology of metallurgical treatment and slag complex processing. In: *XV Int. Congr.*

лексной переработки шлаков // XV Международный конгресс сталеплавателей. Сборник трудов к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии. 2018. С. 462–467.

17. Pontikes Y., Jones P. T., Geysen D., Blanpain B. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1169–1172. <http://doi.org/10.2478/v10172-010-0020-6>
18. Shi C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production // *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. No. 3. P. 459–462. [http://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00707-4](http://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00707-4)
19. Skaf M., Ortega-López V., Fuente-Alonso J.A., Santamaria A., Manso J.M. Ladle furnace slag in asphalt mixes // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 122. P. 488–495. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.085>
20. Menad N., Kanari N., Save M. Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques // *International Journal of Mineral Processing*. 2014. Vol. 126. P. 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.001>
21. Artioli G., Bullard J.W. Cement hydration: The role of adsorption and crystal growth // *Crystal Research and Technology*. 2013. Vol. 48. No. 10. P. 903–918. <http://doi.org/10.1002/crat.201200713>
22. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, В.И. Некрасов и др. Екатеринбург: УрФУ, 2017. 208 с.
23. Новиков В. К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. 62 с.
24. Урал-олово. Роторная печь. Режим доступа: <https://ural-olovo.ru/projects/rotornaya-pech/rotornaya-pech/> (дата обращения: 14.12.2020).
17. Pontikes Y., Jones P. T., Geysen D., Blanpain B. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2010, vol. 55, no. 4, pp. 1169–1172. <http://doi.org/10.2478/v10172-010-0020-6>
18. Shi C. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research*. 2002, vol. 32, no. 3, pp. 459–462. [http://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00707-4](http://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00707-4)
19. Skaf M., Ortega-López V., Fuente-Alonso J.A., Santamaria A., Manso J.M. Ladle furnace slag in asphalt mixes. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 122, pp. 488–495. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.085>
20. Menad N., Kanari N., Save M. Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques. *International Journal of Mineral Processing*. 2014, vol. 126, pp. 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.001>
21. Artioli G., Bullard J.W. Cement hydration: The role of adsorption and crystal growth. *Crystal Research and Technology*. 2013, vol. 48, no. 10, pp. 903–918. <http://doi.org/10.1002/crat.201200713>
22. Sheshukov O.Yu., Mikheenkova M.A., Nekrasov I.V. *Refining Slag Utilization: Monograph*. Yekaterinburg: Ural Federal University, 2017, 208 p. (In Russ.).
23. Novikov V.K., Nevidimov V.N. *Polymer Nature of Molten Slags*. Yekaterinburg: USTU-UPU: 2006, 62 p. (In Russ.).
24. *Ural-Tin. Rotary Furnace*. Available at URL: <https://ural-olovo.ru/projects/rotornaya-pech/rotornaya-pech/> (accessed: 14.12.2020). (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

Денис Константинович Егизарьян, 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

Даниил Андреевич Лобанов, научный сотрудник Группы проблем техногенных отходов, Институт металлургии УрО РАН

E-mail: summerdanny@ya.com

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

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

Daniil A. Lobanov, Research Associate of the Group of Technogenic Waste Problems, Institute of Metallurgy, UB RAS

E-mail: summerdanny@ya.com

Поступила в редакцию 04.12.2020

После доработки 10.02.2021

Принята к публикации 02.03.2021

Received 04.12.2020

Revised 10.02.2021

Accepted 02.03.2021



Оригинальная статья

УДК 669:544.35:546.17:546.74

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-200-204



ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ АЗОТА В ЖИДКОМ НИКЕЛЕ

Л. А. Большов, С. К. Корнейчук, Э. Л. Большова

Вологодский государственный университет (Россия, 160000, Вологда, ул. Ленина, 15)

Аннотация. К растворам азота в жидких сплавах системы Fe–Ni применена простейшая модель структуры и межатомного взаимодействия, которая ранее использована авторами для растворов азота в сплавах системы Fe–Cr. К этой модели применены принципы статистической механики. Таким образом получены три формулы. Первая формула выражает константу закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле через аналогичную константу для растворимости азота в жидком железе и вагнеровский параметр взаимодействия азота с никелем в малоconцентрированных жидких сплавах на основе железа. Вторая формула выражает парциальную энтальпию растворения азота в жидком никеле при образовании бесконечно разбавленного раствора через аналогичную величину для растворения азота в жидком железе и вагнеровский параметр взаимодействия азота с никелем в жидких сплавах на основе железа. Третья формула выражает вагнеровский параметр взаимодействия азота с железом в жидких сплавах на основе никеля через вагнеровский параметр взаимодействия азота с никелем в жидких сплавах на основе железа. В качестве исходных для расчета по этим формулам приняты следующие величины. Константа закона Сиверта для растворимости азота в жидком железе при абсолютной температуре $T = 1873$ К принята равной 0,044 % (по массе). Парциальная энтальпия растворения азота в жидком железе принята равной 5,0 кДж/моль. Для вагнеровского параметра взаимодействия азота с никелем в жидких сплавах на основе железа при $T = 1873$ К исследованы три варианта значений: 2,4; 2,6; 2,85. Для первого варианта получены теоретическое значение константы закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле при $T = 1873$ К, равное 0,00195 % (по массе); теоретическое значение энтальпии растворения азота в жидком никеле, равное 52,7 кДж/моль; теоретическое значение вагнеровского параметра взаимодействия азота с железом в жидких сплавах на основе никеля, равное –4,0. Согласие теории с экспериментом представляется удовлетворительным.

Ключевые слова: термодинамика, статистическая механика, растворы, азот, никель, железо, коэффициент активности, энтальпия, вагнеровский параметр взаимодействия, закон Сиверта

Для цитирования: Большов Л.А., Корнейчук С.К., Большова Э.Л. Термодинамика растворов азота в жидком никеле // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 200–204. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-200-204>

Original article

THERMODYNAMICS OF NITROGEN SOLUTIONS IN LIQUID NICKEL

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

Vologda State University (15 Lenina Str., Vologda 16000, Russian Federation)

Abstract. The simplest model of the structure and interatomic interaction is applied to nitrogen solutions in liquid alloys of Fe–Ni system, which earlier (2019) was used by the authors for nitrogen solutions in alloys of Fe–Cr system. The principles of statistical mechanics are used in this model. Thus, three formulas were obtained. The first formula expresses the Sieverts law constant for the solubility of nitrogen in liquid nickel through a similar constant for the solubility of nitrogen in liquid iron and the Wagner interaction coefficient of nitrogen with nickel in low-concentration liquid iron-base alloys. The second formula expresses the partial enthalpy of dissolution of nitrogen in liquid nickel during the formation of an infinitely dilute solution through a similar value for dissolution of nitrogen in liquid iron and the Wagner interaction coefficient of nitrogen with nickel in iron-base liquid alloys. The third formula expresses the Wagner interaction coefficient of nitrogen with iron in low-concentration liquid nickel-base alloys through the Wagner interaction coefficient of nitrogen with nickel in liquid iron-base alloys. The constant of the Sieverts law for the solubility of nitrogen in liquid iron at $T = 1873$ K is assumed to be 0.044 mass. %. The partial enthalpy of dissolution of nitrogen in liquid iron assumed to be 5.0 kJ/mol. For Wagner interaction coefficient of nitrogen with nickel in iron-base liquid alloys at 1873 K three variants of values were studied: 2.4, 2.6, and 2.85. For the first option, theoretical value of the Sieverts law constant for solubility of nitrogen in liquid nickel at $T = 1873$ K, equal to 0.00195 mass. % was obtained. Theoretical value of the enthalpy of dissolution of nitrogen in liquid nickel is 52.7 kJ/mol. Theoretical value of the Wagner interaction coefficient of nitrogen with iron in nickel-base liquid alloys is –4.0. The agreement of theory with experiment seems to be satisfactory.

Keywords: thermodynamics, statistical mechanics, solutions, nitrogen, nickel, iron, activity coefficient, enthalpy, Wagner interaction coefficient, Sieverts law

For citation: Bol'shov L.A., Korneichuk S.K., Bol'shova E.L. Thermodynamics of nitrogen solutions in liquid nickel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 200–204. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-200-204>

Никель был открыт в 1751 г. [1] шведским минералогом Кронстедом [2]. Этот элемент играет важную роль в современной технологии. Мировая добыча никеля в 2018 г. оценивалась в 2,3 млн т [3]. Приблизительно 68 % добываемого никеля используется в виде ферроникеля для легирования нержавеющей стали. Примерно 10 % добываемого никеля приходится на производство известных сплавов (монель-металл, белое золото, нихром, пермаллой, инвар, константан, никелин, манганин). Около 9 % никеля расходуется в качестве гальванических покрытий. Соединения никеля используются в качестве катализаторов, пигментов и химических реактивов [2]. Никель является основой многих жаропрочных [4, 5] и коррозионностойких сплавов. Эти сплавы применяются в энергетике, химической промышленности [6], в самолетостроении и ракетостроении. В частности, из них отливаются лопатки газовых турбин. На эксплуатационные свойства жаропрочных сплавов существенное влияние оказывает содержание в них азота [7]. Экспериментальному изучению растворимости азота в жидком никеле уделялось большое внимание, начиная с 1959 г. Заметим, что еще в середине прошлого века существовало мнение, что растворимость азота из газовой фазы в жидком никеле практически отсутствует.

Растворимость азота в жидком никеле [% Ni]*, выраженная в % (по массе), при парциальном давлении азота в газовой фазе P_{N_2} подчиняется закону Сиверта [8], который запишем в виде [9]

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

где P_0 – стандартное давление ($P_0 = 1 \text{ атм} \approx 0,101 \text{ МПа}$); $K'(\text{Ni})$ – константа закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле ($K'(\text{Ni}) = [\% \text{Ni}]^*$ при $P_{N_2} = P_0$).

Справедливость закона Сиверта для растворимости азота в жидком никеле при абсолютной температуре 1823 К вплоть до $P_{N_2} = 46 P_0$ экспериментально проверена в работе [6]. Экспериментальные значения величин $K'(\text{Ni})$ при $T = 1873 \text{ К}$, полученные различными исследователями с использованием разных методов измерения растворимости азота в жидком никеле с 1959 по 2019 г., показаны в таблице. Этим данным отвечает оценка $K'(\text{Ni}) = 0,0015 \pm 0,0006 \%$ (по массе), где последний член приблизительно отвечает среднему квадратичному отклонению. Из данных таблицы видно, что результаты последних исследований согласуются с результатами, полученными на начальном этапе.

В ряде экспериментальных исследований был оценен температурный коэффициент растворимости азота в жидком никеле. Как известно, температурная зависимость константы равновесия химической реакции определяется уравнением Вант-Гоффа. Таким образом, зная

температурный коэффициент растворимости азота, можно оценить значение парциальной энтальпии растворения азота в жидком никеле $\Delta H_N^0(\text{Ni})$ при образовании бесконечно разбавленного раствора. В работе [10] приведены оценки величины $\Delta H_N^0(\text{Ni})$ по данным работ [10, 14, 15]. Эти оценки равны 17,7; 65,2; 28,0 кДж/моль соответственно. Как видно, из эксперимента надежно определяется лишь знак $\Delta H_N^0(\text{Ni})$.

Рассмотрим трехкомпонентные растворы системы Fe–Ni–N. Пусть c_{Fe} , c_{Ni} и c_{N} – концентрации соответствующих компонентов, выраженные в мольных долях; a_{N} – термодинамическая активность азота в растворе; $\gamma_{\text{N}} = \frac{a_{\text{N}}}{c_{\text{N}}}$ – рациональный коэффициент активности азота в растворе. Введем вагнеровские [20] параметры взаимодействия $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Ni}}(\text{Fe})$ и $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Fe}}(\text{Ni})$:

$$\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{N}}}{\partial c_{\text{Ni}}} \text{ при } c_{\text{Fe}} \rightarrow 1;$$

$$\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{N}}}{\partial c_{\text{Fe}}} \text{ при } c_{\text{Ni}} \rightarrow 1,$$

где $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Ni}}(\text{Fe})$ – параметр взаимодействия азота с никелем в сплавах на основе железа; $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Fe}}(\text{Ni})$ – параметр взаимодействия азота с железом в сплавах на основе никеля.

В работе [21] растворимость азота в жидких сплавах системы Ni–Fe измерялась методом Сиверта [8]. На основании этих исследований легко оценить: $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = -3,1$ при $T = 1873 \text{ К}$.

В работе [6] аналогичные исследования проводились методом закалки образцов. В результате имеем оценку: $\varepsilon_{\text{N}}^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = -3,5$ при $T = 1823 \text{ К}$.

Значения константы закона Сиверта $K'(\text{Ni})$ для растворимости азота в жидком никеле при $T = 1873 \text{ К}$

Values of the Sieverts law $K'(\text{Ni})$ constant for the solubility of nitrogen in liquid nickel at $T = 1873 \text{ К}$

$K'(\text{Ni})$, % (по массе)	Источник	Метод исследования
0,0025	[11]	Метод Сиверта
0,0005 – 0,00121	[12]	Метод Сиверта
0,00126	[13]	Метод Сиверта
0,0015	[14]	Метод Сиверта
0,0013	[15]	Левитационное плавление
0,00144	[16]	Закалка образцов
0,0013 – 0,0035	[17]	Закалка образцов
0,0013	[18]	Метод Сиверта
0,0020 ± 0,0002	[10]	Метод Сиверта
0,0009*	[6]	Закалка образцов
0,0015	[19]	Закалка образцов

* Данные для $T = 1823 \text{ К}$

Первоначально параметр взаимодействия $\varepsilon_N^{\text{Fe}}(\text{Ni})$ был оценен по данным исследования [12] для $T = 1873$ К: $\varepsilon_N^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = -3,2$. Старые и более новые результаты при этом хорошо согласуются друг с другом.

В работе [9] представлена модельная теория взаимодействия в жидких растворах системы Fe–Cr–N и получены формулы, связывающие термодинамические свойства растворов азота в жидком хrome и в жидком железе. Аналогичную теорию применим к системе Fe–Ni–N. Тогда получим:

$$K'(\text{Ni}) = K'(\text{Fe}) \frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{Ni}}} \left[1 - \frac{1}{6} \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) \right]^6, \quad (1)$$

где $K'(\text{Fe})$ – константа закона Сиверта для растворимости азота в жидком железе; A_{Fe} – атомная масса железа; A_{Ni} – атомная масса никеля;

$$\Delta H_N^0(\text{Ni}) = \Delta H_N^0(\text{Fe}) - 6RT \ln \left[1 - \frac{1}{6} \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) \right], \quad (2)$$

где $\Delta H_N^0(\text{Fe})$ – парциальная энтальпия растворения азота в жидком железе при образовании бесконечно разбавленного раствора; R – универсальная газовая постоянная;

$$\varepsilon_N^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = \frac{-6\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}{6 - \varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})}. \quad (3)$$

В работе [9] принято значение $K'(\text{Fe}) = 0,044$ % (по массе) при $T = 1873$ К согласно экспериментальному исследованию [22] и монографии [23]. Также было принято значение $\Delta H_N^0(\text{Fe}) = 5,0$ кДж/моль. Эти значения принимаем и в настоящей работе.

Наиболее известное значение вагнеровского параметра $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe})$ при $T = 1873$ К составляет величину 2,4. Этому соответствует значение лангенберговского параметра взаимодействия азота с никелем в сплавах на основе железа $e_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 0,010$ [24]. Если принять упомянутые значения для расчетов по формулам (1)–(3), то получим: $K'(\text{Ni}) = 0,00195$ % (по массе); $\Delta H_N^0(\text{Ni}) = 52,7$ кДж/моль; $\varepsilon_N^{\text{Fe}}(\text{Ni}) = -4,0$. Расчетное значение $K'(\text{Ni})$ хорошо согласуется с данными эксперимента [10]. Расчетное значение $\Delta H_N^0(\text{Ni})$ ближе всего к данным [14]. Расчетное значение $\varepsilon_N^{\text{Fe}}(\text{Ni})$ совпадает по знаку и порядку величины с данными [6].

Физическая величина, возможные значения которой принадлежат непрерывному промежутку, не может быть измерена абсолютно точно. Всегда есть какая-то экспериментальная неопределенность. Это относится и к термодинамическим параметрам взаимодействия, что необходимо учитывать при верификации рассматриваемой в настоящей работе теории. В частности, в ряде работ [22, 25] получены экспериментальные значения лангенберговского параметра взаимодействия при $T = 1873$ К в сплавах на основе железа $e_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 0,011$. Согласно формуле, выведен-

ной в работе [26], этому значению отвечает значение вагнеровского параметра взаимодействия $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,6$. Подстановка последнего в формулу (1) приводит к расчетному значению $K'(\text{Ni}) = 0,0014$ % (по массе) при $T = 1873$ К, что очень близко к среднему для экспериментальных значений, указанных в таблице, а также к экспериментальным данным [13–16, 18, 19]. Подстановка значения $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,6$ в формулу (2) дает значение $\Delta H_N^0(\text{Ni}) = 58,1$ кДж/моль, что довольно близко к экспериментальному значению [14].

Иногда [27] упоминается экспериментальное значение лангенберговского параметра взаимодействия $e_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 0,012$ [28] при 1873 К, что соответствует значению вагнеровского параметра взаимодействия $\varepsilon_N^{\text{Ni}}(\text{Fe}) = 2,85$. Подстановка этого значения в формулу (1) приводит к теоретической величине $K'(\text{Ni}) = 0,009$ % (по массе) для $T = 1873$ К, что согласуется с экспериментальными данными [6] для $T = 1823$ К.

Общий вывод состоит в том, что предлагаемая теория приблизительно согласуется с экспериментом по термодинамике растворов азота в жидком никеле.

В заключение отметим следующий момент, касающийся вывода формул типа (1)–(3). Первоначально такие формулы были выведены для растворов азота в жидком хrome [9]. Этот вывод основывался на допущении идеальности растворов системы Fe–Cr. Рассмотрим малоцентрированный бинарный раствор примеси 2 в растворителе 1. Пусть c – концентрация примеси, выраженная в мольных долях; a_2 – термодинамическая активность примеси; $\gamma_2 = \frac{a_2}{c}$ – рациональный коэффициент активности примеси. Вагнеровский параметр взаимодействия $\varepsilon_2^{(2)}$ в бинарном растворе определяется формулой

$$\varepsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c} \text{ при } c \rightarrow 0.$$

Для системы Fe–Cr этот параметр обозначим $\varepsilon_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$, для системы Fe–Ni – как $\varepsilon_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$. Значение параметра $\varepsilon_2^{(2)}$ характеризует отклонения от закона Генри в растворе при малой концентрации примеси. Данные по термодинамике жидких растворов систем Fe–Cr и Fe–Ni при $T = 1873$ К имеются в справочнике [29].

По данным [29] в работе [30] методом численного дифференцирования оценены значения вагнеровских параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$ и $\varepsilon_{\text{Ni}}^{\text{Ni}}$ в жидких сплавах на основе железа при $T = 1873$ К: $\varepsilon_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -0,4$; $\varepsilon_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = 1,7$. Очевидно, что для растворов Fe–Ni отклонения от идеальности значительно больше, чем для растворов Fe–Cr. Поэтому допущение об идеальности растворов Fe–Ni можно считать существенной натяжкой.

Однако при более внимательном рассмотрении легко заметить, что при выводе формул (1)–(3) в работе [9] опирались на результат [31], где была важна не идеальность бинарного раствора системы 1–2, а отсутствие

корреляции между распределением атомов металлов по узлам решетки. Следствием этого является равенство нулю избыточной энтропии раствора. Следовательно, требование идеальности бинарного раствора системы $I-2$ может быть заменено требованием регулярности или субрегулярности. Таким образом, для обоснования формул (1) – (3) достаточно предположить регулярность или субрегулярность жидких растворов системы Fe–Ni.

Выводы

В настоящей работе предложена теория, которая приблизительно согласуется с данными эксперимента по термодинамике растворов азота в жидком никеле.

Для обоснования формул (1) – (3) достаточно предположить регулярность или субрегулярность растворов системы Fe–Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
2. Wikipedia. Nickel [Electronic resource]. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> (Accessed 08.30.2020).
3. Garside M. Nickel – Statistics and Facts. [Electronic resource]. Available at URL: <https://statista.com/topics/1572/nickel> (Accessed 08.30.2020).
4. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallurgiya, 1969. 752 с.
5. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / П.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов, В.Н. Толорайя, О.С. Гаврилин. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
6. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni – Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. No. 8. P. 1073–1078. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00628-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00628-0)
7. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 8. С. 3–7.
8. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle // Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907. Vol. 60U. No. 1. P. 129–201. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-6009>
9. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких растворов азота в хроме // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 387–393. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
10. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // Metallurgical and Materials Transactions B. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1095–1101. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0097-4>
11. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II) // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1959. Vol. 30. No. 9. P. 533–537.
12. Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960. Vol. 218. No. 10. P. 1076–1088.
13. Стомахин А.Я., Байер П., Поляков А.Ю. Растворимость азота в жидком никеле и в сплавах никеля с хромом, молибденом и вольфрамом // Известия АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 37–45.
14. Федорченко В.И., Аверин В.В., Самарин А.М. Растворимость азота в жидком никеле и расплавах Ni–Cr, Ni–Mo и Ni–W // Доклады Академии наук СССР. 1968. Т. 183. № 4. С. 894–896.
15. Wada H., Gunji K., Wada T. Solubility of nitrogen in molten Fe–Ni and Fe–Cr alloys // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1968. Vol. 8. No. 10. P. 329–336.
16. Lange K.W., Schenck H. Gas solubility measurements and derivation of inherent thermodynamic information // Metallurgical Transactions. 1970. Vol. 1. No. 7. P. 2036–2038.
17. Kojima Ya., Inouye M., Yamada Yu. Solubility and diffusivity of nitrogen in liquid iron-nickel and iron-cobalt alloys at 1600 °C // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1975. Vol. 15. No. 12. P. 599–605.
1. Nekrasov B.V. Fundamentals of General Chemistry. Vol. 2. Moscow: Khimiya, 1973, 688 p. (In Russ.).
2. Wikipedia. Nickel. [Electronic resource]. Available at URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> (Accessed 08.30.2020).
3. Garside M. Nickel – Statistics and Facts. [Electronic resource]. Available at URL: <https://statista.com/topics/1572/nickel> (Accessed 08.30.2020).
4. Khimushin F.F. Heat Resistant Steels and Alloys. Moscow: Metallurgiya, 1969, 752p. (In Russ.).
5. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B., Toloraiya V.N., Gavrilin O.S. Single Crystals of Heat-Resistant Nickel Alloys. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 336 p. (In Russ.).
6. Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni–Xi alloys (Xi = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. Scripta Materialia. 2003, vol. 48, no. 8, pp. 1073–1078. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00628-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00628-0)
7. Kablov D.E., Chabina E.B., Sidorov V.V., Min P.G. A study of the effect of nitrogen on the structure and properties of single crystals of castable refractory alloy ZhS30-VI. Metal Science and Heat Treatment. 2013, vol. 55, no. 7-8, pp. 399–402. <http://doi.org/10.1007/s11041-013-9643-3>
8. Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle. Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907, vol. 60U, no. 1, pp. 129–201. (In Germ.). <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-6009>
9. Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamics of liquid nitrogen solutions in chromium. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019, vol. 62, no. 5, pp. 387–393. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-387-393>
10. Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel. Metallurgical and Materials Transactions B. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1095–1101. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0097-4>
11. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II). Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1959, vol. 30, no. 9, pp. 533–537. (In Germ.).
12. Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960, vol. 218, no. 10, pp. 1076–1088.
13. Stomakhin A.Ya., Baier P., Polyakov A.Yu. Solubility of nitrogen in liquid nickel and nickel alloys with chromium, molybdenum and tungsten. Izvestiya AN SSSR. Metallurgy. 1965, no. 4, pp. 37–45. (In Russ.).
14. Fedorchenko V.I., Averin V.V., Samarin A.M. Solubility of nitrogen in liquid nickel and Ni–Cr, Ni–Mo and Ni–W melts. Doklady Akademii nauk SSSR. 1968, vol. 183, no. 4, pp. 894–896. (In Russ.).
15. Wada H., Gunji K., Wada T. Solubility of nitrogen in molten Fe–Ni and Fe–Cr alloys. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1968, vol. 8, no. 10, pp. 329–336.
16. Lange K.W., Schenck H. Gas solubility measurements and derivation of inherent thermodynamic information. Metallurgical Transactions. 1970, vol. 1, no. 7, pp. 2036–2038.
17. Kojima Ya., Inouye M., Yamada Yu. Solubility and diffusivity of nitrogen in liquid iron-nickel and iron-cobalt alloys at 1600. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1975, vol. 15, no. 12, pp. 599–605.

18. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1977. Vol. 8B. No. 4. P. 675–682. <http://doi.org/10.1007/BF02658639>
19. Qian K., Zhao P., Zhang M., Lin K. Solubility of nitrogen in liquid Ni, Ni–Nb, Ni–Cr–Nb, Ni–Fe–Nb and Ni–Cr–Fe–Nb systems // *ISIJ International*. 2019. Vol. 59. No. 12. P. 2220–2227. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-187>
20. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. 179 с.
21. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1103–1112. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0098-3>
22. Turnock H.H., Penlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966. Vol. 236. No. 11. P. 1540–1547.
23. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавления процессов. М.: Металлургия, 1987. 272 с.
24. Физико-химические расчеты электросталеплавления процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин, А.Г. Пономаренко, Л.Н. Белянчиков, Г.И. Котельников, О.И. Островский. М.: МИСиС, 2007. 318 с.
25. Ishii F., Ban-ya Sh., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // *Tetsu-to-Hagane*. 1982. Vol. 68. No. 10. P. 1560–1568. http://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.68.10_1551
26. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ϵ and e // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965. Vol. 233. No. 1. P. 257–258.
27. Лысенкова Е.В. Повышение точности расчетов растворимости азота и нитрида титана в сплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2015. 75 с.
28. Pak J.-J., Jeong Jo.-S., Tae S.-J., Kim D.S., Lee J.Yo. Thermodynamics of titanium and nitrogen in an Fe–Ni melt // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005. Vol. 36. No. 4. P. 489–493. <http://doi.org/10.1007/s11663-005-0040-1>
29. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973. 1435 p.
30. Большов Л.А., Корнейчук С.К. Значения термодинамических параметров взаимодействия в малоконцентрированных жидких бинарных сплавах // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 9. С. 713–718. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-713-718>
31. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1991. 496 с.
18. Wada H., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Fe–Cr–Ni alloys containing manganese and molybdenum. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1977, vol. 8, no. 4, pp. 675–682. <http://doi.org/10.1007/BF02658639>
19. Qian K., Zhao P., Zhang M., Lin K. Solubility of nitrogen in liquid Ni, Ni–Nb, Ni–Cr–Nb, Ni–Fe–Nb and Ni–Cr–Fe–Nb systems. *ISIJ International*. 2019, vol. 59, no. 12, pp. 2220–2227. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-187>
20. Wagner Carl. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge: Addison-Wesley Press, 1952, 162 p. (Russ. ed.: Wagner C. *Termodinamika spлавov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
21. Abdulrahman R.F., Hendry A. Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1103–1112. <http://doi.org/10.1007/s11663-001-0098-3>
22. Turnock H.H., Penlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 236, no. 11, pp. 1540–1547.
23. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Theoretical Fundamentals of Electric Steelmaking Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
24. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotelnikov G.I., Ostrovskii O.I. *Physico-Chemical Calculations of Electric Steelmaking Processes*. Moscow: MISIS, 2007, 318 p. (In Russ.).
25. Ishii F., Ban-ya Sh., Fuwa T. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. *Tetsu-to-Hagane*. 1982, vol. 68, no. 10, pp. 1560–1568. http://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.68.10_1551
26. Lupis C.H.P., Elliott J.F. The relation between interaction coefficients ϵ and e . *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1965, vol. 233, no. 1, pp. 257–258.
27. Lysenkova E.V. *Improving the accuracy of calculation of the solubility of nitrogen and titanium nitride in iron-base melts. Application to nitrogen and titanium alloyed steel: Cand. Tech. Sci. Diss.* Moscow: 2015, 75 p. (In Russ.).
28. Pak J.-J., Jeong J.-S., Tae S.-J., Kim D.S., Lee J.Yo. Thermodynamics of titanium and nitrogen in an Fe–Ni melt. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005, vol. 36, no. 4, pp. 489–493. <http://doi.org/10.1007/s11663-005-0040-1>
29. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., etc. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973, 1435 p.
30. Bol'shov L.A., Korneichuk S.K. Thermodynamic interaction coefficients in low-concentrated liquid binary alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 9, pp. 713–718. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-713-718>
31. Bol'shov L.A. *Statistical theory of multicomponent and low-concentration alloys. Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.* Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Леонид Абрамович Большов, д.ф.-м.н., профессор кафедры математики и информатики, Вологодский государственный университет

E-mail: labolshov@mail.ru

Светлана Константиновна Корнейчук, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, Вологодский государственный университет

E-mail: korn62@mail.ru

Элина Леонидовна Большова, доцент кафедры английского языка, Вологодский государственный университет

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Bol'shov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Chair of Mathematics and Informatics, Vologda State University

E-mail: labolshov@mail.ru

Svetlana K. Korneichuk, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof. of the Chair of Physics, Vologda State University

E-mail: korn62@mail.ru

Elina L. Bol'shova, Assist. Prof. of the Chair of English, Vologda State University

Поступила в редакцию 13.10.2020

После доработки 13.10.2020

Принята к публикации 01.03.2021

Received 13.10.2020

Revised 13.10.2020

Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 669.15-198

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-205-210



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А. С. Вусихис¹, Л. И. Леонтьев^{1,2,3}, Е. Н. Селиванов¹,
С. В. Сергеева¹, С. Н. Тюшняков¹

¹ Институт металлургии УрО РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)³ Президиум РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Значимость исследований по восстановлению металлов из оксидных расплавов связана, в первую очередь, с пирометаллургической переработкой руд черных и цветных металлов. Так основной задачей в ходе переработки окисленных никелевых руд является повышение извлечения ценных металлов при требуемом (10 – 20 %) содержании никеля в ферроникеле и минимальном количестве примесей. С помощью методов термодинамического моделирования дана оценка показателям, достигаемым при восстановлении железа и никеля из оксидного расплава. Проведено две серии расчетов. В первой серии состав рабочего тела меняли по количеству оксидов железа и никеля при соотношении C_{FeO}/C_{NiO} , равном 10. Во второй серии при содержании C_{NiO} , равном 1,8 %, варьировали C_{FeO} для соотношений C_{FeO}/C_{NiO} от 10 до 20. Дозированное повышение количества СО в рабочем теле позволило проследить изменение составов оксидного (C_{MeO}) и металлического (C_{Me}) расплавов, а также степеней перехода никеля (φ_{Ni}) и железа (φ_{Fe}) в металлическое состояние. Корреляционные зависимости C_{NiO} , $\varphi_{Ni} = f(C_0, V_{CO})$ представлены в виде полиномов второй степени. Показатели φ_{Ni} и φ_{Fe} меняются с количеством введенного восстановителя, но мало зависят от состава исходной конденсированной фазы. На состав формируемого сплава Fe–Ni влияют содержания элементов в исходном расплаве и количество введенного восстановителя. Для сплавов характерно высокое (65 – 90 %) содержание никеля. Значение φ_{Ni} около 98 % достигнуто при количестве введенного СО около 80 м³ на 1 т расплава. При этом степень восстановления железа не превышает 5 %. При соотношении C_{FeO}/C_{NiO} , равном 10, содержание никеля в сплаве практически не зависит от содержания его оксида в исходном рудном расплаве и близко к 65 %. Увеличение C_{FeO}/C_{NiO} с 10 до 20 приводит к изменению C_{Ni} соответственно от 68,5 до 52,9 %. Полученные данные значимы для обоснования технологии переработки низкокачественных окисленных никелевых руд с выделением ферроникеля требуемого состава.

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

Финансирование: Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Для цитирования: Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование восстановления железа и никеля из оксидных расплавов // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 205–210. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-205-210>

Original article

THERMODYNAMIC SIMULATION OF IRON AND NICKEL REDUCTION FROM OXIDE MELTS

A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev^{1,2,3}, E. N. Selivanov¹,
S. V. Sergeeva¹, S. N. Tyushnyakov¹

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

Abstract. The significance of research on recovery of metals from oxide melts is primarily associated with pyrometallurgical processing of ferrous and non-ferrous metals. The main task during the processing of oxidized nickel ores is to increase the extraction of valuable metals with the required (10 – 20 %) nickel content in ferronickel and a minimum amount of impurities. The indicators achieved during the reduction of iron and nickel from oxide melt were evaluated by the thermodynamic simulation methods. Two series of calculations were carried out. In the first series, the working medium composition was changed by the amount of iron and nickel oxides at a C_{FeO}/C_{NiO} ratio equal to 10. In the second series, at a C_{NiO} content equal to 1.8 %, C_{FeO} value for C_{FeO}/C_{NiO} ratios was varied from 10 to 20. A dosed increase of CO amount in the working medium made it possible to trace the changes in compositions

of oxide (C_{MeO}) and metal (C_{Me}) melts, as well as the transition degrees of nickel (φ_{Ni}) and iron (φ_{Fe}) to the metal state. The C_{NiO} , $\varphi_{Ni} = f(C_0, V_{CO})$ correlation dependences are presented in form of the second-degree polynomials. The φ_{Ni} and φ_{Fe} indicators are changed with amount of introduced reducing agent, but it depends little on the initial condensed phase composition. The composition of the formed Fe–Ni alloy is affected by the content of elements in the initial melt and amount of the introduced reducing agent. Alloys are characterized by the high (65–90 %) nickel content. The φ_{Ni} value of about 98 % was achieved with the amount of introduced CO of about 80 m³ per ton of melt. In this case, the degree of iron reduction was no more than 5 %. When the C_{FeO}/C_{NiO} ratio is 10, the nickel content in the alloy is practically independent of the content of its oxide in the initial ore melt and is close to 65 %. An increase in the C_{FeO}/C_{NiO} ratio from 10 to 20 leads to the change in C_{Ni} from 68.5 to 52.9 %, respectively. The data obtained are significant for substantiation of the technology for processing low-quality oxidized nickel ores with the release of the required ferronickel composition.

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

Funding: The work was performed in terms of state assignment for the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Tyushnyakov S.N. Thermodynamic simulation of iron and nickel reduction from oxide melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 205–210. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-205-210>

ВВЕДЕНИЕ

Окисленные никелевые руды Урала имеют сложный химический и фазовый состав [1–3]. Их подразделяют на четыре технологических типа: железистая, железисто-магнезиальная, магнезиальная, глиноземисто-магнезиальная. Содержание ценных компонентов в рудах колеблется в пределах, % (по массе): 0,7–1,5 Ni и 0,02–0,08 Co. Повышенное содержание оксидов магния и кобальта накладывает ряд ограничений на переработку сырья пирометаллургическими способами [4, 5]. Высокое и не стабильное содержание шлакообразующих компонентов в поступающей на переработку руде снижает эффективность применяемых процессов. Это требует оптимизации производства, новых технологических решений и способов производства ферроникеля из руд. Так электропечная технология дает возможность перерабатывать тугоплавкие и сложные по химическому и минералогическому составу руды за счет создания высокотемпературных зон и локализации процессов преобразования исходных веществ в конечные продукты [6, 7].

Изучению процесса восстановления никеля из оксидных систем, находящихся в твердом и расплавленном состоянии, посвящено большое количество работ [8–11]. В лабораторных условиях [1], в ходе обработки рудного расплава монооксидом углерода, был выделен железо-никелевый сплав с 70 % Ni. Столь высокое содержание никеля в сплаве можно пояснить малой степенью восстановления железа при барботаже расплава смесями CO–CO₂ и CO–N₂.

В настоящее время для анализа металлургических процессов широко используют методы термодинамического моделирования (ТДМ), позволяющие прогнозировать составы равновесных фаз в широких температурных интервалах, например HSC, TERRA, ИВТАН и др. [12–18]. Известна методика ТДМ, позволяющая приблизиться к реальным системам и более точно описывать процессы восстановления металлов при барботаже газом многокомпонентных оксидных расплавов [19]. Оригинальность методики состоит в том, что равновесие определяют для единичных порций газа,

вводимых в рабочее тело, а содержание оксидов восстанавливаемых металлов в каждом расчетном цикле принимают из предшествующих данных. Этот подход позволяет моделировать процессы и качественно оценить полноту протекания реакций в пирометаллургических агрегатах, использующих продувку расплава газом-восстановителем. В методологии приняты следующие допущения:

- расчет в единичном цикле ведут для системы расплав – газ;
- в ходе взаимодействия с очередной порцией газа равновесное содержание оксидов распространяется на весь объем расплава;
- металл, восстановленный в текущем цикле, в последующих расчетах не учитывают.

В зависимости от общего количества поданного восстановителя определяют следующие величины: составы оксидного расплава, газа и металла, соотношение этих продуктов, коэффициент перехода (извлечение) компонентов в металл. Ранее указанная методика была использована для оценки процессов совместного восстановления никеля и железа смесями CO–CO₂, H₂–H₂O и продуктами конверсии природного газа [19, 20] в системах, близких по составу к магнезиальным никелевым рудам. Определены закономерности изменения содержаний оксидов никеля (C_{NiO}) и железа (C_{FeO}), степеней их восстановления (φ_{Ni} и φ_{Fe}) и содержания никеля в сплаве (C_{Ni}) от количества введенного газа (V_r). Согласно полученным данным, выявлены условия, когда φ_{Fe} не превышает 5 %, а величина φ_{Ni} приближается к 100 %. Использование в качестве восстановителя монооксида углерода, водорода и их смесей с CO₂ или H₂O, а также конвертированного газа ведет к формированию металлического сплава с содержанием никеля более 70 %. Расчеты проведены применительно к рудам с соотношением C_{FeO}/C_{NiO} , равным 10, в то время как в реальных окисленных рудах Урала это соотношение колеблется в более широких пределах: от 10 до 20. Поэтому представляет значимость оценка влияния соотношения C_{FeO}/C_{NiO} на состав фаз, образованных в ходе восстановления рудных расплавов с повышенным содержанием железа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве рабочего тела (РТ) взята система SiO_2 – CaO – MgO – Al_2O_3 – FeO – NiO , состав которой варьировали по содержанию NiO от 1 до 2,5 %, а FeO – от 17,4 до 35,2 % (табл. 1). Массовое соотношение остальных компонентов принято постоянным: SiO_2/CaO – 4; SiO_2/MgO – 20; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 13,3. Указанные составы и соотношения характерны для расплавов окисленных никелевых руд с флюсующей добавкой (CaO , CaCO_3). В качестве восстановителя использован монооксид углерода, вводимый порциями, эквивалентными $3,7 \text{ м}^3$ на 1 т расплава. Максимально вводимое количество восстановителя – $84 \text{ м}^3/\text{т}$.

Моделирование проведено для температуры 1773 К, обеспечивающей существование оксидной и металлической фаз в расплавленном состоянии и давлении газов 0,1 МПа. Степени восстановления железа и никеля (φ_{Fe} , φ_{Ni}) рассчитаны, как отношение их массы в металлическом состоянии (m_{Me}) к их исходному количеству ($m_{\text{Me}}^{\text{исх}}$) по уравнению

$$\varphi_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Me}}^{\text{исх}}} \quad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально состав рабочих тел 1–3 (табл. 1) принят постоянным по соотношению $C_{\text{FeO}}/C_{\text{NiO}}$ в оксидном расплаве, равном 9,6. Исходное содержание оксида никеля (C_{NiO}) меняется от 1,0 до 2,5 %, а оксида железа (C_{FeO}) – от 9,6 до 23,8 %. Увеличение количества введенного в расплав восстановителя (V_{CO}) сопровождается снижением значений C_{NiO} , в то время как показатели C_{FeO} практически не меняются (рис. 1). Вне зависимости от исходных содержаний оксидов никеля и железа в РТ, степени восстановления φ_{Ni} и φ_{Fe} , а также содержания никеля (C_{Ni}) и железа (C_{Fe}) в ферроникеле близки при равных количествах введенного восстановителя.

Исходя из полученных данных, первоначально значения C_{NiO} интенсивно уменьшаются, а величина φ_{Ni} достигает 80 % при V_{CO} около $40 \text{ м}^3/\text{т}$.

Далее степень восстановления никеля монотонно приближается к 100 %, что характерно для значений V_{CO} около $80 \text{ м}^3/\text{т}$. Степень восстановления железа линейно увеличивается с количеством введенного CO , и приближается к 5 % в рассматриваемом интервале величин V_{CO} .

Значения C_{Ni} снижаются по ходу восстановления от 90 до 66 %. Это связано с тем, что константа равновесия реакции восстановления никеля на два порядка выше, чем железа. По мере уменьшения содержания оксида никеля в расплаве, возрастает доля железа, восстанавливаемого единичной порцией CO . Общее количество восстановленных металлов (сумма m_{Fe} и m_{Ni}) зависит от исходного содержания восстанавливаемых оксидов в расплаве. Для разделения оксидного

Таблица 1

Составы рабочих тел для термодинамического моделирования

Table 1. Compositions of working media for thermodynamic simulation

Показатель	Рабочее тело					
	1	2	3	4	5	6
C_{NiO} , %	2,5	1,8	1,0	1,8	1,8	1,8
C_{FeO} , %	23,8	17,4	9,6	35,2	26,3	17,4
$C_{\text{FeO}}/C_{\text{NiO}}$	9,6	9,6	9,6	19,6	14,5	9,6

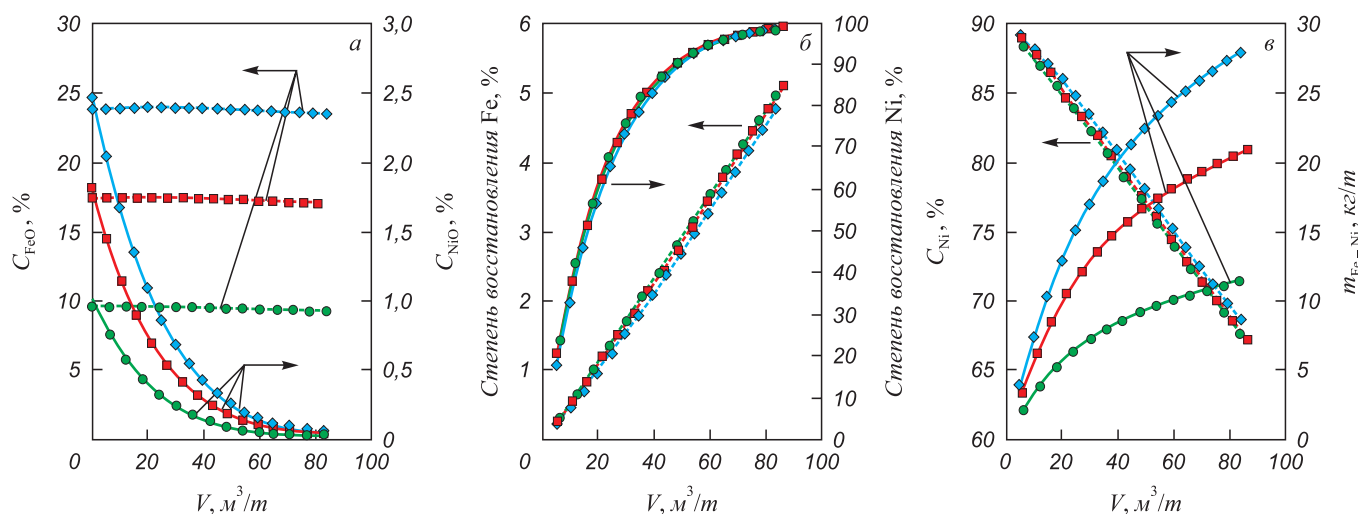


Рис. 1. Изменение значений C_{NiO} и C_{FeO} (а), φ_{Ni} и φ_{Fe} (б), C_{Ni} и массы металла (в) от количества монооксида углерода (V_{CO}), введенного в оксидный расплав (составы 1 (♦), 2 (■), 3 (●) см. табл. 1)

Fig. 1. Change in the values of C_{NiO} and C_{FeO} (a), φ_{Ni} and φ_{Fe} (b), C_{Ni} and the mass of metal (c) as a function of amount of carbon monoxide (V_{CO}) introduced into the oxide melt: compositions 1 (♦), 2 (■), 3 (●) in Table 1

расплава и металла важна такая величина, как кратность шлака, определяемая по отношению масс оксидного расплава и восстановленного металла. Во всех рассмотренных вариантах РТ эта величина составляет не менее 30.

Такие значения указывают на необходимость принятия мер по коагуляции частиц металла, что достигают интенсивным барботажем расплава, обеспечивающим флотацию металла на поверхность шлака, его коалесценцию и осаждение. Функциональные зависимости, связывающие C_{NiO} ($R^2 = 0,895$) и φ_{Ni} ($R^2 = 0,984$) с количеством введенного восстановителя и исходным составом расплава (1773 К), имеют вид:

$$C_{NiO} = 1,20 + 0,23C_0 + 0,018C_0^2 - 4,93 \cdot 10^{-2}V_{CO} + 3,65 \cdot 10^{-4}V_{CO}^2; \quad (2)$$

$$\varphi_{Ni} = 8,15 + 0,71C_0 - 0,507C_0^2 + 2,75V_{CO} - 2,06 \cdot 10^{-2}V_{CO}^2. \quad (3)$$

Составы рабочих тел 4 – 6 (табл. 1) имеют содержание оксида никеля (C_{NiO}) в РТ, равное 1,8 %, в то время как величина C_{FeO} составляет 17,4; 26,3; 35,2 %. Для этих составов значение C_{NiO} (рис. 2) монотонно уменьшается с количеством введенного монооксида углерода и достигает 0,033 %. Для таких значений V_{CO} величина φ_{Fe} не превышает 5 %. Количество восстановленного металла и доля никеля в ферроникеле зависят от C_{FeO} . Для РТ с повышенными значениями C_{FeO} величины C_{Ni} имеют меньшие значения. Функциональные зависимости, связывающие C_{NiO} ($R^2 = 0,987$) и φ_{Ni} ($R^2 = 0,986$) с количеством введенного восстановителя и исходным составом расплава (1773 К), имеют вид:

$$C_{NiO} = 8,67 - 7,58C_0 + 2,06C_0^2 - 5,17 \cdot 10^{-2}V_{CO} + 3,99 \cdot 10^{-4}V_{CO}^2; \quad (4)$$

$$\varphi_{Ni} = -382,9 + 407,9C_0 - 106,4C_0^2 + 2,84V_{CO} - 2,20 \cdot 10^{-2}V_{CO}^2. \quad (5)$$

Достигнутые в заключительном цикле расчетов показатели (табл. 2), показывают на то, что монооксид углерода как восстановитель обеспечивает выделение ферроникеля с высокими значениями C_{Ni} и φ_{Ni} , в то время как значения C_{Fe} и φ_{Fe} остаются на низком уровне.

Таким образом, уменьшение исходного содержания оксида никеля в РТ симбатно меняет массу ферроникеля. Значения C_{Ni} в сплаве уменьшаются до 70 % по ходу восстановления. По мере уменьшения значений C_{NiO} в оксидном расплаве незначительно интенсифи-

Таблица 2

Результаты термодинамического моделирования (завершающий цикл расчетов)

Table 2. Results of thermodynamic simulation (the final circle of calculations)

Показатель	Рабочее тело					
	1	2	3	4	5	6
V_{CO} , м ³ /т	83,9	81,1	83,9	80,0	81,9	81,1
C_{NiO} , %	0,041	0,030	0,017	0,033	0,031	0,040
C_{FeO} , %	23,5	17,0	9,3	34,8	25,8	17,0
C_{Ni} , %	68,6	68,5	67,7	52,9	59,4	68,5
φ_{Ni} , %	98,4	98,2	98,5	98,3	98,4	98,2
φ_{Fe} , %	4,75	4,75	4,96	4,60	4,72	4,75
Кратность шлака	34,5	47,7	85,9	36,0	40,9	47,7

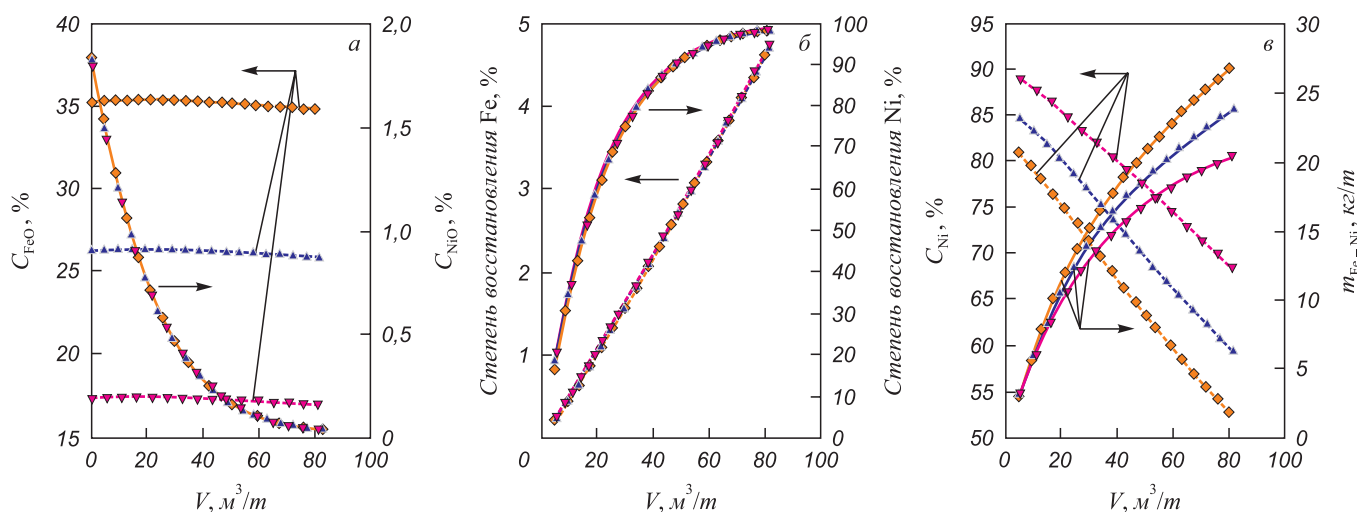


Рис. 2. Изменение значений C_{NiO} и C_{FeO} (а), φ_{Ni} и φ_{Fe} (б), C_{Ni} и массы металла (в) от количества монооксида углерода (V_{CO}), введенного в оксидный расплав (составы 4 (♦), 5 (▲), 6 (▼) см. табл. 1)

Fig. 2. Change in the values of C_{NiO} and C_{FeO} (a), φ_{Ni} and φ_{Fe} (b), C_{Ni} and the mass of metal (c) as a function of amount of carbon monoxide (V_{CO}) introduced into the oxide melt: compositions 4 (♦), 5 (▲), 6 (▼) in Table 1

цируется восстановление железа. Величины C_{NiO} и C_{FeO} в исходном РТ определяют количество восстановителя, необходимого для полного перевода никеля в металлическое состояние.

Выводы

Методами термодинамического моделирования проведен анализ изменения состава расплава окисленной никелевой руды по ходу восстановления монооксидом углерода. Дробное введение СО в рабочее тело позволило оценить основные параметры процесса, вплоть до

достижения степени восстановления никеля 98 %. Соотношение $C_{\text{FeO}}/C_{\text{NiO}}$ в оксидном расплаве влияет на степень восстановления металлов и состав формируемого ферроникеля. При постоянном соотношении $C_{\text{FeO}}/C_{\text{NiO}}$, но увеличении количества этих оксидов в РТ, значения C_{Ni} в ферросплаве не меняются для выбранного V_{CO} . Увеличение соотношения $C_{\text{FeO}}/C_{\text{NiO}}$ при постоянном содержании оксида никеля в исходном расплаве приводит к снижению C_{Ni} в формируемом ферросплаве.

Полученные данные полезны при обосновании барботажной обработки оксидных расплавов с выделением цветных металлов в виде ферросплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
2. Бугельский Ю.Ю., Витовская И.В., Никитина А.П. Экзогенные рудообразующие системы коры выветривания. М.: Наука, 1990. 244 с.
3. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия. М.: Академия, 2008. 416 с.
4. Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Удоева Л.Ю., Панкратов А.А. Распределение никеля по фазовым составляющим окисленной никелевой руды Серовского месторождения // Обогащение руд. 2011. № 5. С. 46–50.
5. Сорокин Е.М., Астахова Ю.М., Быстров И.Г., Иванова М.В. и др. Минералого-технологические особенности железных руд Серовского месторождения // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2015. № 1. С. 18–23.
6. Пахомов Р.А., Старых Р.В. Предварительное восстановление окисленных никелевых руд // Металлы. 2014. № 6. С. 3–11.
7. Selivanov E.N., Sergeeva S.V. Prospects for the ferronickel production development from the Urals oxidized nickel ores // *KnE Materials Science*. 2019. Vol. 5. No. 1. P. 77–91. <http://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3954>
8. Chen J., Hayes P.C. Mechanisms and kinetics of reduction of solid NiO in CO/CO₂ and CO/Ar gas mixtures // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. Vol. 50B. P. 2623–2635. <http://doi.org/10.1007/s11663-019-01662-5>
9. Antola O., Holappa L., Paschen P. Nickel ore reduction by hydrogen and carbon monoxide containing gases // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1995. Vol. 15. No. 1–4. P. 169–179. <http://doi.org/10.1080/08827509508914195>
10. Liu M., Liu X., Guo E., Chen P., Yuan Q. Novel process of ferro-nickel nugget production from nickel laterite by semi-molten state reduction // *ISIJ International*. 2014. Vol. 54. No. 8. P. 1749–1754. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1749>
11. Wang X., Sun T., Chen C., Hu T. Current studies of treating processes for nickel laterite ores // 2nd International Conference on Mechatronics Engineering and Information Technology (ICMEIT 2017). P. 139–152.
12. Elliott R., Pickles C.A., Forster J. Thermodynamic of the reduction roasting of nickeliferous laterite ore // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2016. Vol. 4. P. 320–346. <http://doi.org/10.4236/jmmce.2016.46028>
13. Pickles C.A., Forster J., Elliott R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore // *Minerals Engineering*. 2014. Vol. 65. P. 33–40. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.006>
14. Rhamdhani M., Hayes P., Jak E. Nickel laterite. Part 2 – Thermodynamic analysis of phase transformations occurring during
1. Leont'ev L.I., Vatin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pyrometallurgical Processing of Complex Ores*. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
2. Bugel'skii Yu.Yu., Vitovskaya I.V., Nikitina A.P. *Exogenous Ore-Forming Systems of Weathering Crust*. Moscow: Nauka, 1990, 244 p. (In Russ.).
3. Bulakh A.G., Krivovichev V.G., Zolotarev A.A. *General Mineralogy*. Moscow: Akademiya, 2008, 416 p. (In Russ.).
4. Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Udоеva L.Yu., Pankratov A.A. Distribution of nickel by phase components of oxidized nickel ore of the Serovskoye deposit. *Obogashchenie rud*. 2011, no. 5, pp. 46–50. (In Russ.).
5. Sorokin E.M., Astakhova Yu.M., Bystrov I.G., Ivanova M.V., etc. Mineralogical and technological features of iron ores of the Serovskoye deposit. *Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya RAN*. 2015, no. 1, pp. 18–23. (In Russ.).
6. Pakhomov R.A., Starykh R.V. Preliminary reduction of oxidized nickel ores. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 2014, no. 11, pp. 853–860.
7. Selivanov E.N., Sergeeva S.V. Prospects for the ferronickel production development from the Urals oxidized nickel ores. *KnE Materials Science*. 2019, vol. 5, no. 1, pp. 77–91. <http://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3954>
8. Chen J., Hayes P.C. Mechanisms and kinetics of reduction of solid NiO in CO/CO₂ and CO/Ar gas mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019, vol. 50, no. 6, pp. 2623–2635. <http://doi.org/10.1007/s11663-019-01662-5>
9. Antola O., Holappa L., Paschen P. Nickel ore reduction by hydrogen and carbon monoxide containing gases. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1995, vol. 15, no. 1–4, pp. 169–179. <http://doi.org/10.1080/08827509508914195>
10. Liu M., Liu X., Guo E., Chen P., Yuan Q. Novel process of ferro-nickel nugget production from nickel laterite by semi-molten state reduction. *ISIJ International*. 2014, vol. 54, no. 8, pp. 1749–1754. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1749>
11. Wang X., Sun T., Chen C., Hu T. Current studies of treating processes for nickel laterite ores. In: *2nd International Conference on Mechatronics Engineering and Information Technology (ICMEIT 2017)*, pp. 139–152.
12. Elliott R., Pickles C.A., Forster J. Thermodynamics of the reduction roasting of nickeliferous laterite ores. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2016, vol. 4, pp. 320–346. <http://doi.org/10.4236/jmmce.2016.46028>
13. Pickles C.A., Forster J., Elliott R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore. *Minerals Engineering*. 2014, vol. 65, pp. 33–40. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.006>
14. Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E. Nickel laterite. Part 2 – Thermodynamic analysis of phase transformations occurring during reduction

- reduction roasting // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2009. Vol. 118. P. 146–155. <http://doi.org/10.1179/174328509X431409>
15. Luoma R. A thermodynamic analysis of the system Fe–Ni–O // CALPHAD. 1995. Vol. 19. No. 3. P. 279–295. [http://doi.org/10.1016/0364-5916\(95\)00026-B](http://doi.org/10.1016/0364-5916(95)00026-B)
 16. Chen S., Guo S., Jiang L., Xu Y., Ding W. Thermodynamic of selective reduction of laterite ore by reducing gases // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. Vol. 25. No. 9. P. 3133–3138. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63943-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63943-7)
 17. Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A. Experimental study and thermodynamic modeling of the MgO–NiO–SiO₂ system // Journal of Chemical Thermodynamics. 2013. Vol. 62. P. 43–55. <http://doi.org/10.1016/j.jct.2013.02.019>
 18. Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A. Experimental study and thermodynamic optimization of the CaO–NiO, MgO–NiO and NiO–SiO₂ systems // CALPHAD. 2012. Vol. 37. P. 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
 19. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer // Third Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004), Ariel, Israel, 2004. P. 1_72–77.
 20. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interaction during reduction in bubbled layer // Proc. of European Metallurgical Conf. Emc2005, 18–21 September, 2005, Dresden, Germany. Vol. 3. P. 1349–1358.
 - roasting. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2009, vol. 118, pp. 146–155. <http://doi.org/10.1179/174328509X431409>
 15. Luoma R. A thermodynamic analysis of the system Fe–Ni–O. CALPHAD. 1995, vol. 19, no. 3, pp. 279–295. [http://doi.org/10.1016/0364-5916\(95\)00026-B](http://doi.org/10.1016/0364-5916(95)00026-B)
 16. Chen S., Guo S., Jiang L., Xu Y., Ding W. Thermodynamic of selective reduction of laterite ore by reducing gases. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015, vol. 25, no. 9, pp. 3133–3138. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63943-7](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63943-7)
 17. Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A. Experimental study and thermodynamic modeling of the MgO–NiO–SiO₂ system. Journal of Chemical Thermodynamics. 2013, vol. 62, pp. 43–55. <http://doi.org/10.1016/j.jct.2013.02.019>
 18. Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A. Experimental study and thermodynamic optimization of the CaO–NiO, MgO–NiO and NiO–SiO₂ systems. CALPHAD. 2012, vol. 37, pp. 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
 19. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer. In: Third Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004), Ariel, Israel, 2004, pp. 1_72–77.
 20. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interaction during reduction in bubbled layer. In: Proc. of European Metallurgical Conf. Emc2005, 18–21 September, 2005, Dresden, Germany, vol. 3, pp. 1349–1358.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-6395-0834
E-mail: vas58@mail.ru

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик, советник, Президиум РАН, д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-4343-914X

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

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

Станислав Николаевич Тюшняков, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-0864-0462

Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0002-6395-0834
E-mail: vas58@mail.ru

Leopold I. Leont'ev, Academician, Adviser, Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS", Chief Researcher, Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0002-4343-914X

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

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

Stanislav N. Tyushnyakov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy, UB RAS
ORCID: 0000-0002-0864-0462

Поступила в редакцию 16.04.2020
 После доработки 23.06.2020
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 16.04.2020
 Revised 23.06.2020
 Accepted 01.03.2021



Краткое сообщение

УДК 544.32

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-211-213



ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОКСИДОВ В СРЕДЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

В. И. Бердников¹, Ю. А. Гудим²

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

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

Аннотация. Моделирование химического процесса, возникающего при термическом контакте гематита с монооксидом углерода, проводили посредством программного комплекса Терра. При этом мольное соотношение компонентов CO/Fe₂O₃ варьировалось в пределах 1 – 15, а температура процесса – в диапазоне 25 – 1500 °С. Монооксид углерода при обычной температуре разлагается практически полностью с образованием углерода и диоксида углерода (реакция Белла-Будуара). Этот углерод при повышении температуры процесса последовательно участвует в формировании фаз магнетита, железа и цементита, а диоксид углерода – при образовании вюститита и при обезуглероживании железа. Непосредственное участие монооксида углерода в роли реагента-восстановителя в локальных химических реакциях этого процесса не установлено.

Ключевые слова: химическая реакция, оксиды железа, монооксид углерода, термодинамическая система, моделирование процесса

Для цитирования: Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции при восстановлении железа из оксидов в среде монооксида углерода // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 211–213. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-211-213>

Short report

CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES IN CARBON MONOXIDE ENVIRONMENT

V. I. Berdnikov¹, Yu. A. Gudim²

¹ LLC Industrial Company “Technology of Metals” (63 Kosareva Str., Chelyabinsk 454018, Russian Federation)

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

Abstract. The chemical process appearing at thermal contact of hematite with carbon monoxide was modeled using TERRA software package. In this case, the molar ratio of CO/Fe₂O₃ components varied in the range of 1 – 15, and the process temperature – in the range of 25 – 1500 °C. Carbon monoxide at normal temperature decomposes almost completely to form carbon and carbon dioxide (the Bell-Boudoir reaction). When the process temperature increases, this carbon consistently participates in formation of the phases of magnetite, iron and cementite, and carbon dioxide participates in wustite formation and in iron decarburization. The carbon monoxide does not directly participate as a reducing reagent in local chemical reactions of this process.

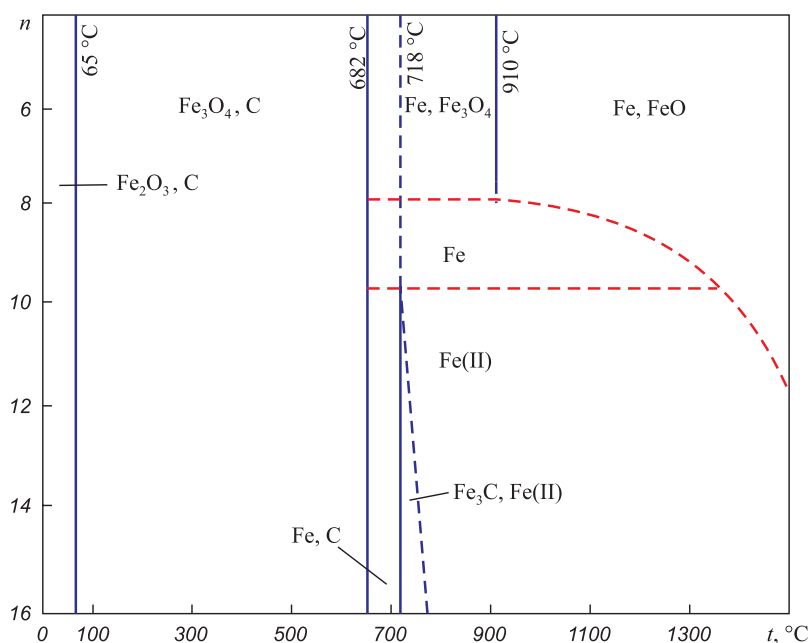
Keywords: chemical reaction, iron oxides, carbon monoxide, thermodynamic system, process modeling

For citation: Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions during iron reduction from oxides in carbon monoxide environment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 211–213. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-211-213>

Газовая фаза в доменных печах и в агрегатах, работающих по технологии CUREX или MIDREX, содержит в своем составе значительное количество монооксида углерода CO [1 – 3]. Однако существующая информация о роли его в процессе восстановления железа крайне противоречива. Поэтому было решено провести термодинамический анализ системы Fe–O–C = {2, 3 + n, n}, имитирующей пребывание одного моля гематита в газовой среде, изначально содержащей n молей CO. Итоговое балансовое уравнение такого процесса будет иметь вид:

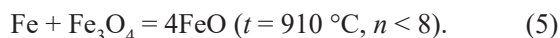
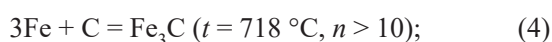
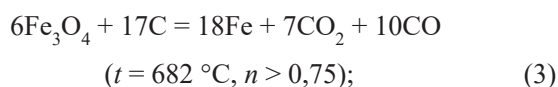


Локальные химические реакции, происходящие в диапазоне температур 25 – 1500 °С, устанавливали по методике, изложенной в работе [4]. Расчеты вели с использованием программного комплекса Терра [5]. Полученные результаты обобщали диаграммой в координатах n – t (см. рисунок). Сплошные линии на диаграмме указывают на места прохождения четырех невариантных химических реакций при фиксированных температурах процесса:

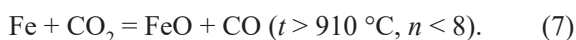


Формирование конденсированных компонентов в системе Fe–O–C

Formation of condensed components in the Fe–O–C system

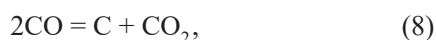


Штриховыми линиями на диаграмме ограничены области действия двух моновариантных химических реакций:



При этом вторично восстанавливаемое по реакции (6) железо Fe(II) сохраняет в виде твердого раствора часть цементита (формирование чугуна).

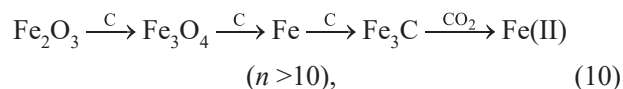
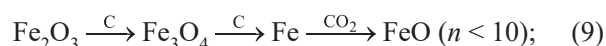
Монооксид углерода начинает разлагаться при температуре ниже 701°C [4] (или при $t < 696^\circ\text{C}$ [6]) по реакции



обеспечивая тем самым поставку «сажистого» углерода на исполнение реакций (2) и (3). Реальная температура реакции (2) по кинетическим условиям будет выше расчетной. Расчетная температура реакции (3) подтверждается данными работы [6], а факт прямого восстановления железа, минуя образование вюститита, допускается

также и авторами монографии [1]. Другой продукт реакций (8), (2) и (3), диоксид углерода CO_2 , при температурах выше 700°C становится реагентом в реакциях (6) и (7), создавая тем самым вторичное окисление ранее восстановленных продуктов. И только реакция (5) осуществляется независимо от результатов протекания реакции (8).

Таким образом, в диапазоне температур $25 - 1500^\circ\text{C}$ последовательно проходят реакции восстановительного и окислительного типа по схемам:



где символами над стрелками указаны вторые реагенты соответствующих реакций.

Предположение о последовательном восстановлении железа по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ (принцип А.А. Байкова [1]) подтверждается лишь при варьировании расхода монооксида углерода:

n	0,5	1	2–3	4–12	≥ 13
Фазы при 1500°C	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$	FeO	FeO, Fe	Fe

Выводы

Частичное восстановление железа из гематита в среде монооксида углерода должно происходить при исходных соотношениях компонентов $n = \text{CO}/\text{Fe}_3\text{O}_4 = 4/12$, а полное – при $n \geq 13$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. М.: ИКЦ Академкнига, 2005. 768 с.
2. Zhou X.L., Du Z.N. The introduction of COREX process development // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 774–776. P. 1430–1433. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.774-776.1430>
3. Mouer A. Direct from MIDREX. 2nd Quarter. 2009. P. 3–9.
4. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Химические реакции в процессах газификации углерода // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 9. С. 705–712. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>
5. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс TERRA, редакция 6.3 (электронный ресурс). М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
6. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И., Чернуха А.С. Анализ фазовых равновесий в системе «оксиды железа–углерод–CO–CO₂» // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2013. Т. 13. № 1. С. 6–13.
1. Voskoboinikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *General Metallurgy*. Moscow: IKTs Akademkniga, 2005, 768 p. (In Russ.).
2. Zhou X.L., Du Z.N. The introduction of COREX process development. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 774–776, pp. 1430–1433. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.774-776.1430>
3. Mouer A. *Direct from MIDREX*. 2nd Quarter. 2009, pp. 3–9.
4. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Chemical reactions in processes of carbon gasification. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 9, pp. 705–712. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-9-705-712>
5. Trusov B.G. *Database and Program Complex TERRA, edition 6.3*. [Electronic resource]. Moscow: Bauman STU, 2013. (In Russ.).
6. Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Chernukha A.S. Analysis of phase equilibria in the system “iron oxides–carbon–CO–CO₂”. *Vestnik JuUrGU. Seriya Metallurgiya*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 6–13. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Виктор Иванович Бердников, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, ООО Промышленная компания «Технология металлов»

E-mail: berdnikov-chel@mail.ru

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

Viktor I. Berdnikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, LLC Industrial Company “Technology of Metals”

E-mail: berdnikov-chel@mail.ru

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

Поступила в редакцию 27.06.2020

После доработки 27.06.2020

Принята к публикации 26.02.2021

Received 27.06.2020

Revised 27.06.2020

Accepted 26.02.2021



Краткое сообщение

УДК 669:541.1

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-214-216



ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Е. Г. Винокуров^{1,2}, В. В. Фарафонов², В. П. Мешалкин^{1,3}

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9)

² Всероссийский институт научной и технической информации РАН (Россия, 125190, Москва, ул. Усиевича, 20)

³ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31)

Аннотация. Показано, что для решения задачи выбора составов высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), состоящих из пяти и более элементов, необходимо использовать методы, учитывающие множество переменных и сложность оценки взаимосвязей между ними. На основе химико-информационных подходов к анализу баз данных Web of Science получены сведения о частоте применения химических элементов в описанных ВЭС, которые позволяют определить тренды в исследовании и разработке новых материалов.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, состав, химические элементы, частота применения, базы данных Web of Science, химико-информационный анализ

Для цитирования: Винокуров Е.Г., Фарафонов В.В., Мешалкин В.П. Высокоэнтропийные сплавы и периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 214–216. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-214-216>

Short report

HIGH-ENTROPY ALLOYS AND THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

E. G. Vinokurov^{1,2}, V. V. Farafonov², V. P. Meshalkin^{1,3}

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9 Miusskaya Sqr., Moscow 125047, Russian Federation)

² Institute of Scientific and Technical Information, Russian Academy of Sciences (20 Usievicha Str., Moscow 125190, Russian Federation)

³ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

Abstract. To select the compositions of high-entropy alloys (HEA) consisting of five or more elements, it is necessary to use methods that take into account many variables and the complexity of assessing the relationships between them. Based on chemical information approaches to the analysis of Web of Science databases, data on the frequency of use of chemical elements in the described HEAs were obtained, which allow us to determine trends in the research and development of new materials.

Keywords: high-entropy alloys, composition, chemical elements, frequency of application, Web of Science databases, chemical information analysis

For citation: Vinokurov E.G., Farafonov V.V., Meshalkin V.P. High-entropy alloys and the periodic table of elements. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 214–216. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-214-216>

Определенным успехом в создании конструкционных материалов стала разработка нового типа сплава, обозначенного как «High-Entropy Alloys» (HEA) [1] (высокоэнтропийные сплавы (ВЭС)), содержащего пять и более элементов в относительно эквимолярном соотношении.

По данным Scopus рост числа публикаций, связанных с HEA, стремительно растет: в 2015 г. опубликовано 289 работ, а за 10 месяцев 2020 г. их число составило 1393. После расширения концепции высокоэнтропийных сплавов и появления нового понятия высокоэнтропийные материалы (ВЭМ) число публикаций многократно увеличилось [2].

В работе [3] при обсуждении перспективы улучшения только одного свойства (коррозионная стойкость) отмечено наличие большого количества комбинаторных возможностей в ВЭС, поэтому для решения задачи выбора составов с конкретными свойствами потребуются применение информатики, учитывая множество переменных и сложность оценки всех взаимосвязей.

Химико-информационный подход и его применение к изучению различных сложных систем описан в ряде работ [3 – 7], в том числе при изучении термодинамических характеристик для описания принципов формирования структур ВЭС с необходимыми функциональными характеристиками [8].

В настоящем сообщении рассматривается частота применения различных химических элементов в составе ВЭС. Для анализа использованы все базы данных Web of Science, в которых 01.01.2021 формировался запрос «high entropy alloy» и, таким образом, была получена проблемно-ориентированная база (ПОБ), содержащая 13 426 записей. В данном массиве записей проведен анализ встречаемости химических элементов в составе известных ВЭС, для чего выделены записи, содержащие название химического элемента таблицы Д.И. Менделеева и определены: N – количество записей, соответствующих данному элементу в общем массиве; i – количество информации, равное $\log_2 N$.

На рис. 1 представлена зависимость количества информации (i) по каждому химическому элементу от его порядкового номера (Z) в таблице Д.И. Менделеева.

Несмотря на периодическое изменение i с увеличением порядкового номера элемента, что характерно для многих свойств элементов и отражено в фундаментальном законе Д.И. Менделеева о периодическом изменении свойств в зависимости от величины зарядов ядер их атомов, в целом наблюдается уменьшение частоты использования в ВЭС элементов с увеличением их порядкового номера в таблице Д.И. Менделеева. Экспериментальное значение коэффициента линейной корреляции (r) зависимости $i = f(Z)$, равное по абсолютной величине 0,609, превышает критическое значение 0,28 для доверительной вероятности 0,99 и числа степеней свободы 82. Это свидетельствует о достоверности уменьшения частоты использования в ВЭС элементов с увеличением их порядкового номера в таблице Д.И. Менделеева.

Выделение точек над и под линией тренда $i = f(Z)$ позволяет построить ряды наиболее и наименее часто используемых элементов в составе ВЭС и может быть

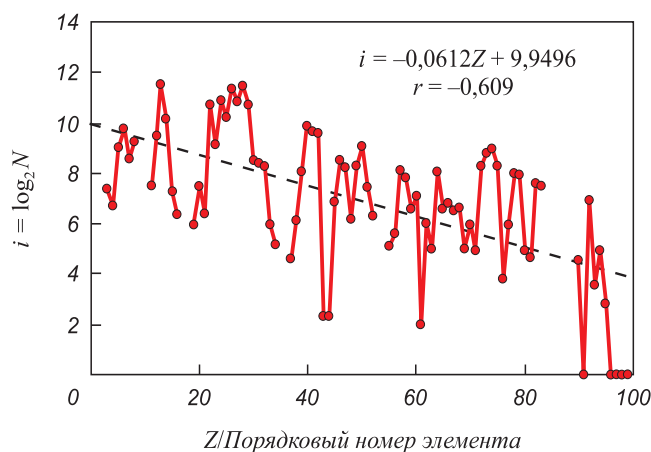


Рис. 1. Зависимость количества информации по элементам таблицы Д.И. Менделеева, используемым в составе ВЭС (данные на 01.01.2021 в базе данных Web of Science)

Fig. 1. Dependence of amount of information on elements of the periodic table used as part of HEA (data as of 01.01.2021 in Web of Science database)

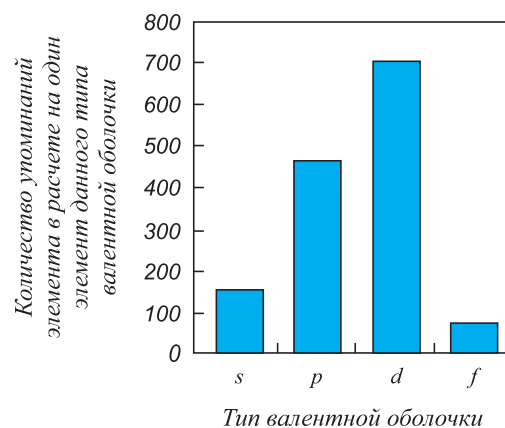


Рис. 2. Влияние типа валентной оболочки химического элемента на частоту его применения в составе ВЭС

Fig. 2. Influence of the type of chemical element valence shell on frequency of its use as part of HEA

учтено исследователями в подборе компонентов ВЭС.

Наиболее часто встречаемые элементы в составе ВЭС (данные над линией тренда) можно расположить в ряд в порядке уменьшения i :

Al > Ni > Fe > Cr > Co > Cu > Ti > Mn > Si > Zr >
> C > Nb > Mo > Mg > V > Sn > W > Ta > Zn >
> Pd > Ga > Hf > Re > In > Ge > Ag > La > Gd >
> Y > Pt > Au > Ce > Pb > Bi > Sb > Nd > U > Dy >
> Er > Tb > Pr > Ho > Yb > Ir > Pu > Th.

Наименее часто встречаемые элементы в составе ВЭС (данные под линией тренда) в порядке возрастания i располагаются следующим образом:

Pa < Cm < Bk < Cf < Es < Pm < Tc < Ru < Am <
< Np < Os < Rb < Tl < Lu < Hg < Eu < Tm < Cs <
< Se < Ba < K < As < Sm < Sr < Cd < Te < S < Sc <
< Be < Rh < P < Li < Na < Ca < N < B < O.

Среди всех рассмотренных элементов наиболее часто в составе ВЭС упоминаются d -элементы, затем p -элементы и значительно меньше s - и f -элементы (рис. 2).

Таким образом, полученные данные в наглядной форме указывают на наличие определенных трендов в развитии исследований новых материалов и перспективность предложенного химико-информационного подхода для анализа связей между химическими элементами и свойствами ВЭС. Полученные данные позволяют ограничить число объектов для исследования, что важно, в частности, при разработке моделей, направленных на прогнозирование свойств.

Выводы

Предложенный подход к анализу больших массивов экспериментальных результатов в приложении к слож-

ным многокомпонентным системам, в частности ВЭС, имеет теоретическое и практическое значение и направлен на разработку сплавов с заданным комплексом эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299–303. <http://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Yeh J.-W., Lin S.-J. Breakthrough applications of high-entropy materials // *Journal of Materials Research*. 2018. Vol. 33. No. 19. P. 3129–3137. <http://doi.org/10.1557/jmr.2018.283>
3. Gerard A.Y., Lutton K., Lucente A., Frankel G.S., Scully J.R. Progress in understanding the origins of excellent corrosion resistance in metallic alloys: from binary polycrystalline alloys to metallic glasses and high entropy alloys // *Corrosion*. 2020. Vol. 76. No. 5. P. 485–499. <https://doi.org/10.5006/3513>
4. Vinokurov E.G., Bondar' V.V. Logistic model for choosing ligands for alloy electrodeposition // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2007. Vol. 41. No. 4. P. 384–391. <http://doi.org/10.1134/S0040579507040070>
5. Semenova A.A., Tarasov A.B., Goodilin E.A. Periodic table of elements and nanotechnology // *Mendelev Communications*. 2019. Vol. 29. No. 5. P. 479–485. <http://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.001>
6. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. Электроосаждение композиционных покрытий // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63. № 8. С. 4–38. <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6212>
7. Бурухина Т.Ф., Винокуров Е.Г., Напеденина Е.Ю. Анализ распределения и критерии ресурсоемкости электролитов по суммарной концентрации компонентов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019. Т. 27. № 1. С. 43–48. http://doi.org/10.47188/0869-5326_2019_27_1_43
8. Ремпель А.А., Гельчинский Б.Р. Высокоэнтропийные сплавы: Получение, свойства, практическое применение // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 3-4. С. 248–253. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 5, pp. 299–303. <http://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Yeh J.-W., Lin S.-J. Breakthrough applications of high-entropy materials. *Journal of Materials Research*. 2018, vol. 33, no. 19, pp. 3129–3137. <http://doi.org/10.1557/jmr.2018.283>
3. Gerard A.Y., Lutton K., Lucente A., Frankel G.S., Scully J.R. Progress in understanding the origins of excellent corrosion resistance in metallic alloys: from binary polycrystalline alloys to metallic glasses and high entropy alloys. *Corrosion*. 2020, vol. 76, no. 5, pp. 485–499. <https://doi.org/10.5006/3513>
4. Vinokurov E.G., Bondar' V.V. Logistic model for choosing ligands for alloy electrodeposition. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2007, vol. 41, no. 4, pp. 384–391. <http://doi.org/10.1134/S0040579507040070>
5. Semenova A.A., Tarasov A.B., Goodilin E.A. Periodic table of elements and nanotechnology. *Mendelev Communications*. 2019, vol. 29, no. 5, pp. 479–485. <http://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.001>
6. Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V. Electrodeposition of composite coatings. *Izvestiya Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2020, vol. 63, no. 8, pp. 4–38. <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6212>
7. Burukhina T.F., Vinokurov E.G., Napedenina E.Yu. Analysis of distribution and electrolytes resource intensity criteria by the total components concentration. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2019, vol. 27, no. 1, pp. 43–48. http://doi.org/10.47188/0869-5326_2019_27_1_43
8. Rempel A.A., Gel'chinskii B.R. High-entropy alloys: Preparation, properties and practical application. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3-4, pp. 248–253. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Евгений Геннадьевич Винокуров, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Всероссийский институт научной и технической информации РАН

ORCID: 0000-0002-5376-0586

E-mail: vin-62@mail.ru

Владимир Викторович Фарафонов, к.х.н., старший научный сотрудник, Всероссийский институт научной и технической информации РАН

Валерий Павлович Мешалкин, академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, главный научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Evgenii G. Vinokurov, Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Chair of Analytical Chemistry, D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Institute of Scientific and Technical Information, RAS

ORCID: 0000-0002-5376-0586

E-mail: vin-62@mail.ru

Vladimir V. Farafonov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Scientific and Technical Information, RAS

Valerii P. Meshalkin, Academician, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Chair of Logistics and Economical Information, D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Chief Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Поступила в редакцию 11.01.2021

После доработки 26.01.2021

Принята к публикации 01.03.2021

Received 11.01.2021

Revised 26.01.2021

Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК УДК 669.15-194.56:620.195

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-217-229



ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, ОБУСЛОВИВШИЕ СНИЖЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ 18Cr-10Ni

М. В. Костина¹, В. И. Криворотов², В. С. Костина¹,
А. Э. Кудряшов¹, С. О. Мурадян¹

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

² ООО НТО «ИРЭ-Полус» (Россия, 141190, Московская обл., Фрязино, пл. Введенского 1, с. 3)

Аннотация. Исследованы особенности химического состава и структурно-фазового состояния образцов металла стали 18Cr-10Ni (AISI 304), которые могли способствовать возникновению общего коррозионного повреждения и образованию питтингов деталей из указанной стали под воздействием агрессивной среды. Установлено, что содержание серы в стали превышает почти в 10 раз установленный стандартом на эту сталь уровень ($<0,03\%$ S), поэтому она содержит около 3 % (об.) сульфидов марганца размером 1 – ~50 мкм, образующих строчки и скопления вдоль направления прокатки. По литературным данным, в коррозионно-стойких сталях и сплавах наиболее коррозионно-активны именно частицы сульфида марганца (MnS). Они многократно снижают способность Fe–Cr–Ni сталей к пассивации в коррозионной среде. Для образования ионов FeSH^+ необходима высокая концентрация ионов S^{2-} , и чем крупнее включения частиц сульфидов, тем выше их способность снижать коррозионную стойкость стали. Поэтому крупный размер обнаруженных в стали частиц MnS играет важную негативную роль. Показано, что дополнительным фактором, способствующим снижению коррозионной стойкости изученной стали, является наличие в поверхностном слое мартенсита деформации, образующегося в процессе механической обработки при изготовлении резанием, шлифовкой деталей из заготовки. Появление этого мартенсита обусловлено низкой концентрацией элементов-аустенитообразователей (0,01 – 0,04 % C, 7,96 – 8,23 % Ni). Сталь на модифицированной диаграмме Шеффлера-Делонга находится в области, где возможно образование мартенсита; расчетное значение $M_{d(30/50)}$ для нее составило 28 °C. По литературным данным, мартенсит деформации в сталях типа 18-10 вызывает снижение их стойкости к питтинговой коррозии в растворах кислот и солей. Показано, что наличие электрического потенциала активизирует коррозионное воздействие на образцы из стали 18Cr-10Ni в кислотной среде. Сделан вывод, что коррозионному повреждению деталей из исследованной стали способствовало наличие скоплений частиц сульфидов в отдельных участках металла в сочетании с присутствием в этих участках мартенсита деформации.

Ключевые слова: сталь 18Cr-10Ni, структура, сульфиды, аустенит, мартенсит деформации, питтинговая коррозия, общая коррозия, диаграмма Шеффлера-Делонга, диаграмма Потока-Сагалевиц

Финансирование: Исследования выполнены в рамках работ по госзаданию 075-00947-20-00.

Благодарности: Авторы статьи выражают признательность А.А. Ашмарину за выполненный рентгеновский фазовый анализ.

Для цитирования: Костина М.В., Криворотов В.И., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Мурадян С.О. Особенности химического состава и структурно-фазового состояния, обусловившие снижение коррозионной стойкости деталей из стали 18Cr-10Ni // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 217–229. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-217-229>

Original article

FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION AND STRUCTURAL-PHASE STATE DECREASING CORROSION RESISTANCE OF PARTS FROM 18Cr-10Ni STEEL

M. V. Kostina¹, V. I. Krivorotov², V. S. Kostina¹,
A. E. Kudryashov¹, S. O. Muradyan¹

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

² LLC Sci.-Tech. Org. “IRE-Polyus” (1, bld. 3 Vvedenskogo Sqr., Fryazino, Moscow Region 141190, Russian Federation)

Abstract. Features of the chemical composition and structural-phase state of samples of steel 18Cr-10Ni (AISI 304) were investigated, which could contribute to the occurrence of general corrosion damage and the pittings formation on parts made of this steel under the influence of an aggressive environment. It has been established that the sulfur content in steel is almost 10 times higher than the level established by the standard for this steel

(0.03 % S), therefore, it contains about 3 vol. % of manganese sulfides, 1 – ~ 50 μm in size, forming stitches and accumulations along direction of rolling. According to the literature, it is the particles of manganese sulfide (MnS) that are most corrosive in corrosion-resistant steels and alloys. They significantly reduce the ability of Fe–Cr–Ni steels to passivate in a corrosive environment. For the formation of FeSH^+ ions, a high concentration of S^{2-} ions is required. The larger the inclusions of sulfide particles are, the higher is their ability to reduce the corrosion resistance of steel. Therefore, the large size of MnS particles found in steel plays an important negative role. It is shown that an additional factor contributing to a decrease in the corrosion resistance of the studied steel is the presence of deformation martensite in the surface layer of the steel, which was formed in the process of machining during manufacturing by cutting and grinding parts from a billet. The appearance of this martensite is due to the low concentration of austenite-forming elements (0.01 – 0.04 % C, 7.96 – 8.23 % Ni). The steel on the modified Scheffler-Delong diagram is in the region where martensite can form; the calculated value of $M_{d(30/50)}$ for it was 28 °C. According to literature data, deformation martensite in steels of 18-10 type causes a decrease in their resistance to pitting corrosion in solutions of acids and salts. It is shown that the presence of an electric potential activates the corrosive effect on 18Cr-10Ni steel samples in an acidic environment. It is concluded that the corrosion damage of parts made of the studied steel was facilitated by the presence of accumulations of sulfide particles in individual areas of the metal, combined with the presence of deformation martensite in these areas.

Keywords: 18Cr-10Ni steel, structure, sulfides, austenite, deformation martensite, pitting corrosion, general corrosion, Scheffler-Delong diagram, Potak-Sagalevich diagrams

Funding: The research was carried out as part of the work under state task 075-00947-20-00.

Acknowledgments: The authors of the article are grateful to A.A. Ashmarin for performing the X-ray phase analysis.

For citation: Kostina M.V., Krivorotov V.I., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Muradyan S.O. Features of chemical composition and structural-phase state decreasing corrosion resistance of parts from 18Cr-10Ni steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 217–229. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-217-229>

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные стали типа 18Cr-10Ni (далее по тексту сталь 18-10) – хорошо изученный, повсеместно используемый материал с более чем 100-летней историей, высококоррозионностойкий в растворах кислот и солей. Производители во всем мире выпускают широкий спектр полуфабрикатов из сталей типа 18-10 согласно национальным стандартам. Нарушение заложенных стандартами норм, в том числе по чистоте металла по примесям, может приводить к существенному ухудшению свойств металла. Подобный случай инициировал описанные в работе исследования, целью которых было выявить причины появления общей и питтинговой коррозии на поверхности деталей из стали типа 18-10 в составе опытного образца технологического оборудования. Было выдвинуто предположение, что причиной тому могут быть дефекты аустенитной структуры, в том числе включения.

Известно, что неметаллические включения (НВ) могут значительным образом изменять пассивируемость стали и ее стойкость к питтингообразованию [1 – 3], причем в коррозионностойких сталях и сплавах наиболее коррозионно-активны частицы сульфида марганца (MnS) [4, 5]. Способность сплавов Fe–Cr–Ni к пассивации в коррозионной среде многократно снижается при наличии в структуре частиц сульфида марганца [5]. В результате модельного коррозионного эксперимента в стали, чистой по включениям MnS, были обнаружены лишь мелкие питтинги, тогда как сталь с сульфидами марганца проявляла склонность к образованию крупных питтингов за счет объединения мелких коррозионных ямок [5, 6]. В связи с тем, что растворимость серы в α - и γ -железе низкая, сульфиды образуются в сталях всех типов, причем в коррозионностойких сталях их доля составляет до 80 % всех НВ, на них идет локализация коррозионных процессов [7]. Рассматривая роль

сульфидов в питтингообразовании, предполагают, что пассивирующая пленка над сульфидными включениями, границами MnS/металл имеет худшие защитные свойства, чем пленка на окружающем сульфиде металла. Из-за разницы в коэффициентах термического расширения сульфидов и стали граница MnS/металл является высокодефектной. В образующейся на границе при анодном окислении сульфида и растворения частиц MnS микрощели появляются участки с высокой локальной концентрацией сульфидионов, которые могут способствовать ускорению анодного процесса и реакции выделения водорода [5, 8]. Локализация в питтинге подкисленного раствора сероводорода способствует депассивации окружающей частицы сульфидов металла и ускорению его растворения в питтинговой полости [5]. Поскольку образование ионов FeSH^+ требует высокой концентрации ионов S^{2-} , то чем крупнее включения частиц сульфидов, тем выше их способность снижать коррозионную стойкость стали [9]. Мелкие, дисперсные частицы MnS менее опасны для стали с точки зрения образования крупных питтингов [10, 11]. По данным работы [12] процессы коррозии не ускоряются, если эти частицы имеют размер не более одного микрона.

С целью выявления причин коррозионного повреждения изделий из аустенитной стали типа 18-10, которые эксплуатировались непродолжительное время в составе опытной установки в воздушной среде, в работе были поставлены задачи изучить химический, фазовый состав и структуру стали, установить возможное наличие отклонений от традиционного для таких сталей химического и фазового состава и структуры, которые благоприятствуют возникновению процессов коррозии.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав. Данные сертификата на прутки стали типа 18-10 (AISI 304, зарубежная поставка) не

давали ответа на вопрос, почему изготовленные из них детали двух типов в составе опытной установки покрылись ржавчиной в ходе ее опробования. Поэтому был проведен анализ химического состава металла исходных прутков (не имевших следов ржавчины) и металла образцов, отобранных от деталей, с использованием оптико-эмиссионного спектрального анализатора Magellan Q8 (“Bruker”) и рентгено-флуоресцентного анализатора Titan S1 (“Bruker”). Образцы металла деталей вырезали из участков без ржавчины, а также со средней и сильной степенью коррозионного поражения. Перед проведением исследования все следы ржавчины были тщательно удалены. В табл. 1 приведены:

– усредненные результаты определения легирующих и примесных элементов в деталях со ржавчиной и без нее (по пять измерений на каждый элемент), в прутках (по два измерения) – 1.1, 1.2, 1.3;

– данные по химическому составу из сертификата на прутки;

– марочный химический состав стали AISI 304;

– марочный химический состав российского аналога – стали 08X18H10 согласно ГОСТ 5632-2014.

Данные табл. 1 показывают, что металл деталей, где была обнаружена ржавчина, содержит $0,266 \pm 0,066$ % (по массе) серы. В металле, где признаков коррозии не было, содержится серы:

– в металле деталей 0,027 %;

– в металле прутков 0,037 %.

Таким образом, даже в «чистом» по сере металле количество серы на 0,07 – 0,017 % выше, чем регламентировано российским стандартом (см. табл. 1, позиция 4), и на 0,07 % выше, чем регламентировано стандартом ASTM A 240 на сталь AISI 304. В металле поврежденных коррозией деталей содержание серы превышает регламентированное стандартами на порядок.

В работе проводили исследования структуры и фазового состава, а также оценивали стойкость материала к общей и электрохимической коррозии в двух средах.

Подготовка образцов. Образцы запрессовывали в бакелит на приборе Opal 400, шлифовали на машине Saphir 250 и полировали на сукне алмазной эмульсией с размером частиц 6, 3 и 1 мкм. Предварительно подогретые в кипящей воде (~20 с) шлифы подвергали травлению (реактив: 3 части HCl + 1 часть HNO₃ + 2 части глицерина), затем промывали водой и просушивали фильтровальной бумагой.

Исследование микроструктуры осуществляли с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II SBU с приставкой INCA Energy 300 для энергодисперсионного микроанализа (микрорентгеноспектрального анализа, МРСА). МРСА проводили в отстоящих друг от друга на несколько миллиметров зонах образца.

Оценка количества ферромагнитной фазы проводилась с использованием рентгеновского фазового анализа (РФА), магнитометрического метода и количественного микроструктурного анализа. Рентгеновский фазовый

Таблица 1

Усредненный химический состав стали 18Cr-10Ni, % (по массе) в составе деталей и прутков
(данные сертификата и стандартов на сталь типа 18-10)

Table 1. Average chemical composition of 18Cr-10Ni steel, mass. % in the composition of parts and bars, the data from the certificate and standards for 18-10 steel type

Но- мер	Материал	C	N	Cr	Ni	Mn	Cu	Si	Mo	V	Nb	Ti	Co	S	P
1.1	Металл детали со ржавчиной	0,045	0,037	17,455	8,323	1,873	0,466	0,477	0,424	0,088	0,038	0,009	0,153	0,266	0,026
1.2	Металл детали без ржавчины	0,011	0,055	18,318	8,082	1,668	0,507	0,258	0,330	0,08	0,039	0,011	0,226	0,027	0,030
1.3	Металл прутков	0,035	0,047	18,536	7,960	1,754	0,381	0,365	0,407	0,065	0,184	0,011	0,417	0,037	0,049
2	Состав металла по сертификату	0,025	0,083	18,300	8,070	1,630	0,460	0,350	0,370	–	–	–	0,170	0,020	0,035
3	AISI 304 по стандарту ASTM A 240	Н.б. 0,080	–	18 – 20	8,0 – 10,5	Н.б. 2	–	Н.б. 0,75	–	–	–	–	–	Н.б. 0,030	0,045
4	08X18H10 согласно ГОСТ 5632-2014	Н.б. 0,080	–	17 – 19	9 – 11	Н.б. 2,0	–	Н.б. 0,8	–	–	–	–	–	Н.б. 0,020	Н.б. 0,035

анализ проводили на вертикальном $2\theta - \theta$ рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре, нормальном атмосферном давлении и влажности в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha_{cp}} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3} = 1,54178 \text{ [Å]}$.

Фазы идентифицировали по базе данных ICDD-2003. Для измерений магнитометрическим методом использовали ферритометр МВП-2М (диапазон измеряемого содержания ферромагнитной фазы до 25 %, предел основной погрешности измерения фазы: $\% 0,05(1 + X_{\text{фи}})$, где $X_{\text{фи}}$ – измеренное значение фазы, %).

При количественном микроструктурном анализе использовали линейный метод Розиваля, основанный на первом стереометрическом соотношении (объемная доля фазы или структурной составляющей в сплаве равна доле длины секущей линии, проходящей через эту составляющую в объеме или шлифе). Доля второй фазы (мартенсита деформации) оценивалась как:

$$\sum V_{(\alpha)M} = \left(\frac{\sum l_{(\alpha)M}}{\sum L} \right) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $\sum l_{(\alpha)M}$ – сумма длин отрезков секущих, приходящихся на вторую фазу; $\sum L$ – суммарная длина секущих.

Абсолютную ошибку измерений методом Розиваля определяли по полуэмпирической формуле

$$\varepsilon = kt \sqrt{\frac{\sum V(1 - \sum V)}{z}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $\sum V = \sum V_{(\alpha)M}$ – объемная доля структурной составляющей в стали; $t = 1,96$ – нормированное отклонение; z – число измеренных отрезков на секущих; k – коэффициент, зависящий от характера структуры ($k = 1$).

Микротвердость по Виккерсу структурных элементов определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD при нагрузке 50 г и выдержке индентора (четырёхгранная алмазная пирамида) под нагрузкой 10 с. Число микротвердости определяли по формуле

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{0,102 \cdot 2F \sin \frac{d}{2}}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где F – нагрузка (Н); d – диагональ отпечатка (мм).

Коррозионная стойкость. Испытания на стойкость материала к воздействию 20 %-ной азотной кислоты проводили как без приложения потенциала, так и в режиме электрохимического травления. Травление выполняли на установке для электрополировки шлифов при следующем режиме: $U = 15 \text{ В}$; $I = 1,3 \text{ А}$.

После испытаний в азотной кислоте один из образцов разрезали на две пластины размером $22 \times 15 \times 2 \text{ мм}$, которые исследовали на общую коррозию по ГОСТ 9.905–85 в 20 %-ном водном растворе NaCl при 20°C (предварительно их шлифовали, полировали, обезжиривали в ацетоне, промывали дистиллированной водой, просушивали и взвешивали на аналитических весах с точностью $0,05 \text{ мг}$). Отношение объема коррозионной среды к площади поверхности образцов составляло 5 мл/см^2 . Выдержка образцов в растворе между взвешиваниями составляла: 20, 45, 116 ... 2124 часов; 1, 2, 5, 14 ... 88 суток. При промежуточных взвешиваниях образцы очищали от продуктов коррозии щеткой, промывали дистиллированной водой и сушили согласно требованиям ГОСТ 9.907-83.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фотографии поврежденных коррозией участков образца (уже после механического удаления тонкого слоя сплошной ржавчины). Питтин-

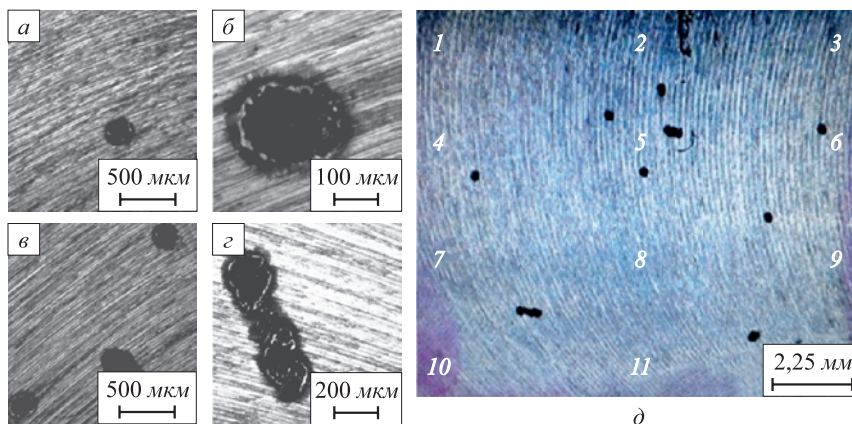


Рис. 1. Коррозионные повреждения на поверхности образца стали 18Cr-10Ni в виде единичных и групповых питтингов (цифры на рис. 1, г – места замеров количества ферромагнитной фазы при магнитометрии, см. ниже табл. 2)

Fig. 1. Corrosion damage on the 18Cr-10Ni steel sample surface in form of single and group pitting (numbers in Fig. 1, г indicate the places where the amount of ferromagnetic phase was measured using ferritometry, see table 2 below)

ги имеют размер 250 – 600 мкм и расположены как в виде отдельных ямок (рис. 1, а – в), так и групп ямок (рис. 1, г, д).

Исследование разных участков полированного не травленного шлифа данной стали выявило по всему объему строчки вытянутых в направлении прокатки включений в светлой аустенитной матрице (рис. 2, а, б). Они имеют одинаковую морфологию, расположены на расстоянии 10 – 50 мкм друг от друга. Их размер в поперечном сечении составил от <1 до ~5 мкм, в продольном сечении – от <1 до ~50 мкм, объемная доля – 2,3 %. С учетом литературных данных о негативном влиянии крупных сульфидных включений на коррозионную стойкость и информации о повышенном содержании серы в деталях, пораженных коррозией (см. табл. 1), было выдвинуто предположение, что включения в аустените представляют собой сульфиды. Оно было подтверждено данными МРСА: анализ спектров в участках внутри темных частиц (рис. 2, б, в) подтвердил, что частицы содержат значительное количество марганца и серы и являются сульфидами марганца, два спектра также показали наличие Са и Si (табл. 2). Наличие Fe, Cr, Ni в спектрах проанализированных включений обусловлено захватом зондом области несколько большей, чем участок включения. Аустенит соответствует составу (17 – 19) Cr – (8 – 10) Ni.

Исследование микроструктуры стали после химического травления (рис. 3) показало, что сталь имеет структуру горячекатаного отожженного металла с равноосными зернами аустенита размером 5 – 50 мкм и характерными для аустенита двойниками отжига. Помимо отмеченного выше наличия строчек сульфидной фазы, особенностью микроструктуры было присутствие зерен темного цвета (рис. 3, а, б). При большем увеличении выявлялась их игольчато-пластинчатая структура (рис. 3, в), характерная для мартенсита. Похожую микроструктуру, в которой зерна аустенита соседствовали с зернами мартенсита охлаждения, наблюдали в Cr–Mn–Ni литейной крупнозернистой стали с метастабильным аустенитом (рис. 3, г) [13].

Оценка объемной доли зерен, предварительно идентифицированных как мартенсит $\sum V_{(\alpha)M}$, проведенная с использованием формул (1) и (2) по фотографиям микроструктуры, полученным при увеличении $\times 500$ (как на рис. 3, б), дала результат: $\sum V_{(\alpha)M} = 22\%$ с абсолютной погрешностью измерений $\varepsilon = 10\%$.

Ввиду обнаружения при исследовании методом световой микроскопии предполагаемых участков мартенсита были проведены дополнительные исследования образца методами ферритометрии, РФА и микроинден- тирования под нагрузкой.

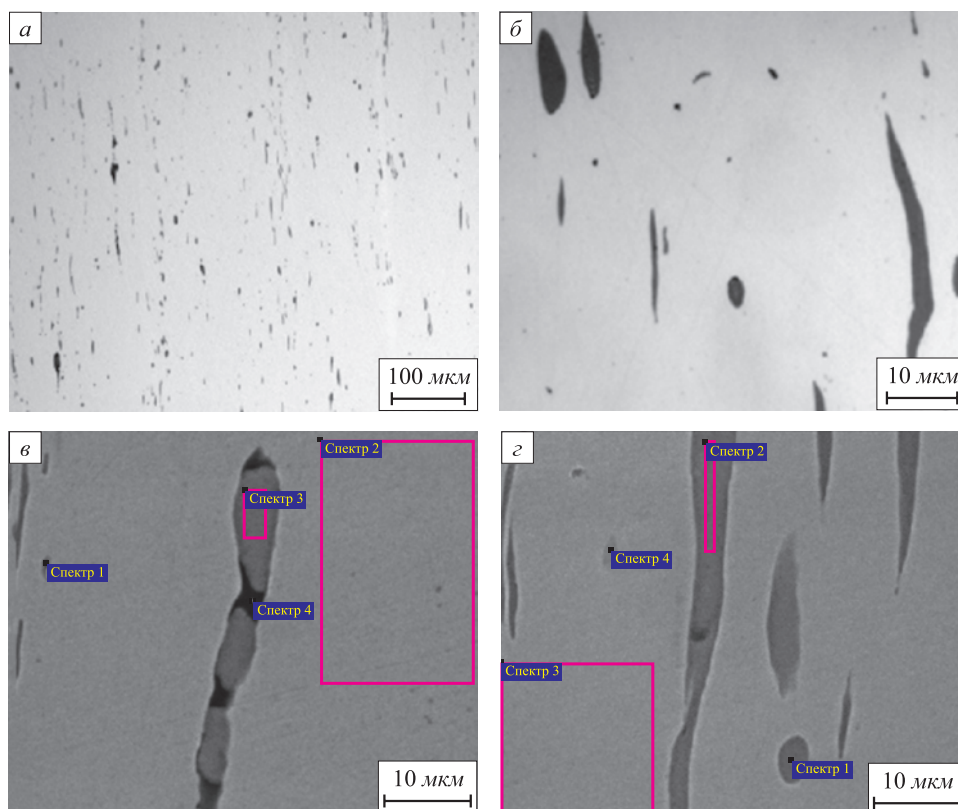


Рис. 2. Строчечные включения в стали 18Cr-10Ni на нетравленном полированном шлифе:
а, б – оптический микроскоп; в, г – скан-микроскопия с МРСА

Fig. 2. Line inclusions in 18Cr-10Ni steel on non-etched polished section:
а, б – optical microscope; в, г – scan microscopy with micro X-ray spectral analysis

Таблица 2

Данные МРСА выделенных на рис. 2 в, з участков стали, % (по массе)

Table 2. Micro X-ray spectral analysis data of the steel sections highlighted in Fig. 2 в, з (mass. %)

Рисунок	Спектр	S	Cr	Mn	Ni	Fe	Фаза
2, в	1	8,25	16,81	11,04	7,33	56,58	Сульфид Mn
	2	—	18,92	—	9,73	71,35	Аустенит
	3	26,43	11,91	38,58	2,62	20,46	Сульфид Mn
	4*	28,83	9,19	45,82	—	11,29	Сульфид Mn
2, з	1**	21,17	8,45	33,11	—	9,82	Сульфид Mn
	2	35,76	10,27	53,97	—	—	Сульфид Mn
	3	—	18,69	—	9,87	71,44	Аустенит
	4	2,34	17,29	3,91	8,68	67,78	Сульфид Mn

* Обнаружено также 1,55 % Si, 3,32 % Ca.

** Обнаружено также 27,47 % Si.

Точечным зондом ферритометра были сделаны замеры в 11 зонах образца (рис. 1, д). Результаты этих измерений представлены в табл. 3. Среднее значение показаний ферритометра составило 0,77 %, что подтверждает

присутствие небольшого количества ферромагнитной фазы в аустенитной матрице.

Данные рентгеноструктурного фазового анализа металла шлифа (механически полированного, химически

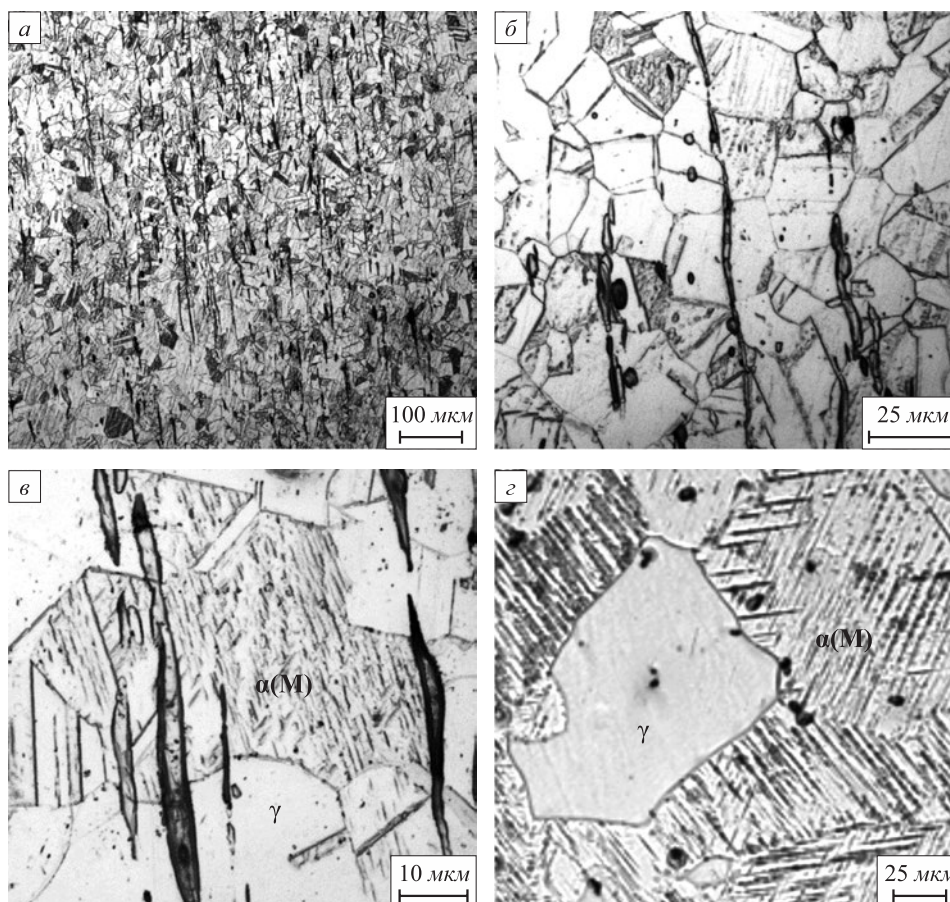


Рис. 3. Микроструктура изученной стали 18Cr-10Ni с включениями MnS и зернами мартенсита (а – в); микроструктура Cr–Mn–Ni литейной стали с мартенситом охлаждения [13] (з)

Fig. 3. Microstructure of the studied steel 18Cr-10Ni (a – в) with inclusions of MnS and martensite grains; Cr–Mn–Ni microstructure of cast steel with the cooling martensite [13] (з)

Показания ферритометра в зонах I – II образца стали 18Cr-10Ni

Table 3. Ferritometer readings in zones I – II of 18Cr-10Ni steel sample

Область измерения	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Среднее
Показания ферритометра	0,67	0,78	0,88	0,71	1,02	0,62	0,58	1,04	0,83	0,55	0,76	0,77

травленного, имеющего структуру, представленную на рис. 3, а – в), близки к данным ферритометрии, показывающая наличие в поверхностном слое толщиной 4 – 5 мкм (зона отклика) 99 % аустенита и 1 % мартенситной фазы (рис. 4).

Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на визуально светлых участках шлифа (аустенит), а также на участках с игольчатой и игольчато-реечной микроструктурой (мартенсит) (см. данные измерений в табл. 4). Для последних характерен более высокий уровень твердости (HV 203), чем в аустенитных зонах (HV 177). Однако известно, что мартенсит характеризуется более высокой твердостью $HV \geq 300 - 350$.

Совокупность результатов оценки объемной доли мартенсита тремя вышеприведенными способами (ко-

личественный микроструктурный анализ, ферритометрия и РФА) вкуче с данными измерений микротвердости позволяют считать, что мартенситные участки сформировались только на поверхности стали и имеют небольшую толщину, не более нескольких микрон, и определенная методом Розиваля доля мартенсита не является объемной, а характеризует лишь долю этой фазы в поверхностном слое. Соответственно результаты индентирования в участках с мартенситной структурой являются интегральной характеристикой металла более твердого тонкого поверхностного мартенситного слоя и находящегося под ним слоя аустенита, в который индентор проникает при испытании.

Ввиду получения результатов, свидетельствующих о не полностью аустенитной структуре изучен-

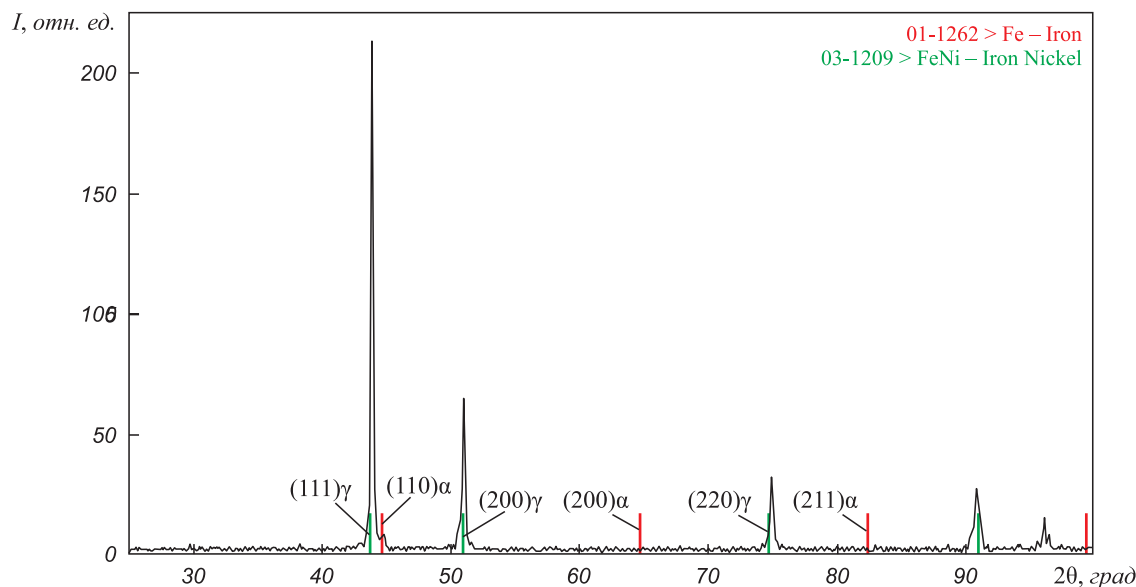


Рис. 4. Дифрактограмма изученной стали 18Cr-10Ni

Fig. 4. Diffraction pattern of the studied steel 18Cr-10Ni

Значения микротвердости в зернах аустенита и мартенсита изучаемого образца стали

Table 4. Microhardness values in austenite and martensite grains of the studied steel sample

Участки стали	Значение микротвердости, HV										Среднее
Аустенитные	186	186	180	168	179	171	174	181	171	178	177
Мартенситные	206	204	192	206	204	209	196	196	212	208	203

ной стали, была проведена оценка фазового состава металла деталей и прутков из исследованной стали типа X18H10 с использованием модифицированной диаграммы Шеффлера-Делонга (рис. 5, а) и диаграммы Потака-Сагалевиц [14] (рис. 5, б) с использованием формул (2) и (3):

$$Cr_e^{\Phi} = (\% Cr) - 1,5(\% Ni) + 2(\% Si) - 0,75(\% Mn) - K_{\Phi}(\% C + \% N) + (\% Mo) + 4(\% Al) + 4(\% Ti) + 1,5(\% V) + 0,5(\% W) + 0,2(\% Cu) + 0,9(\% Nb) - 0,6(\% Co) - 0,5(\% Cu); \quad (2)$$

$$Cr_e^M = 20 - [(\% Cr) + 1,5(\% Ni) + 0,7(\% Si) + 0,75(\% Mn) + K_M(\% C + \% N) + 0,6(\% Mo) + 1,5(\% V) + 1,1(\% W) + 0,2(\% Cu) + 1,9(\% Ti) - 0,1(\% Al)], \quad (3)$$

где K_{Φ} , K_M – расчетные коэффициенты, зависящие от суммарного содержания азота и углерода, рассчитываемые по диаграмме (K_{Φ} , K_M) = $f(\% C + \% N)$ на рис. 5, б.

Данные на рис. 5, а показывают, что в фазовом составе деталей со ржавчиной может быть небольшое количество мартенсита. Металл деталей без ржавчины и прутков находится в зоне (А + М + Ф), соответственно рядом и на границе с аустенитной областью. Фазовый состав металла по сертификату находится в области А + Ф рядом со стыком четырех областей. Стали 18-10 по стандарту ASTM и стандарту РФ находятся в аустенитной области, но первая близко к границе А + Ф. Известно, что стали находятся в аустенитной области на диаграмме Шеффлера-Делонга при значениях соотношения $Ni_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}}$ более 0,8. Приведенные в табл. 5 расчетные значения этого показателя подтверждают, что металл изученной стали не полностью аустенитен, значения $Ni_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}}$ не превышают 0,57.

Согласно диаграмме, представленной на рис. 5, б, все стали находятся в аустенитной области, но металл образцов изученной стали (детали, прутки) расположен в области менее стабильного аустенита.

Для дополнительной оценки стабильности аустенита исследованной стали в работе расчетным путем были оценены (табл. 5):

– M_H – температура начала мартенситного превращения, с использованием уравнений Т. Гладмена, Б. Холмса, Ф. Пикеринга [15] (4); Эйхельмана и Халла [16] (5):

$$M_H (^{\circ}C) = 502 - 810 (\% C) - 1230 (\% N) - 13 (\% Mn) - 30 (\% Ni) - 12 (\% Cr) - 54 (\% Cu) - 46 (\% Mo), \quad (4)$$

$$M_H (^{\circ}C) = 1302 - 42 (\% Cr) - 61 (\% Ni) - 33 (\% Mn) - 28 (\% Si) - 1667 (\% [C + N]); \quad (5)$$

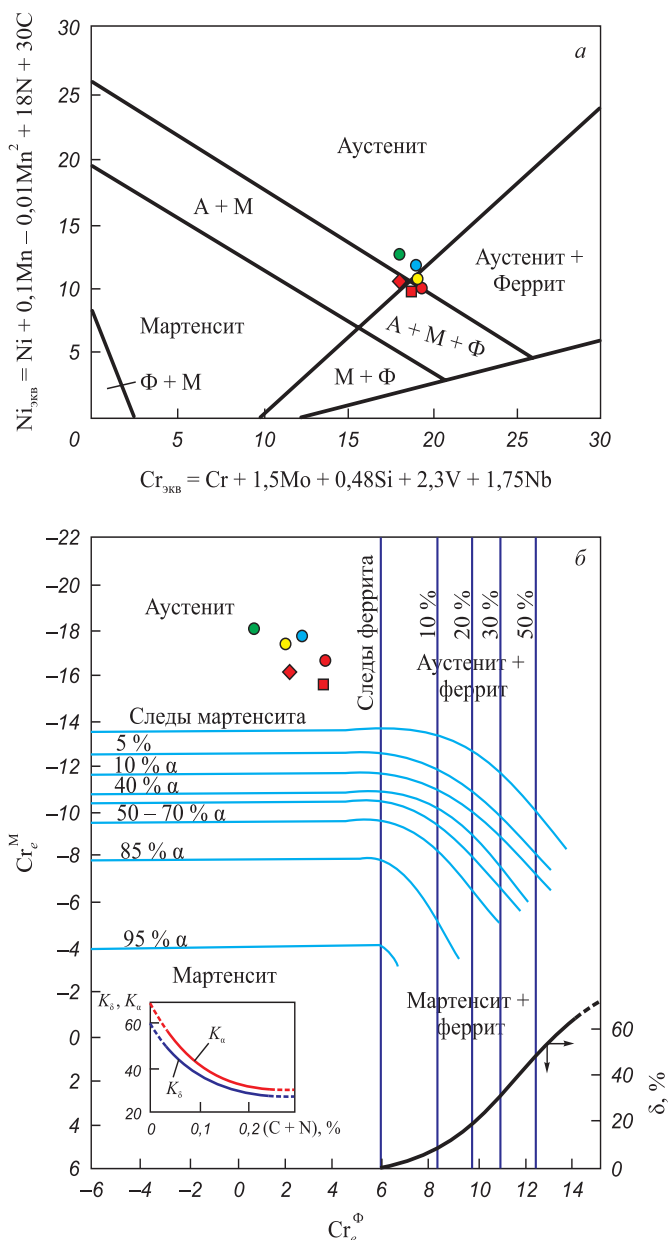


Рис. 5. Положение сталей:
а – на модифицированной диаграмме Шеффлера-Делонга;
б – на диаграмме Потака-Сагалевиц:
♦ – металл детали со ржавчиной; ■ – металл детали без ржавчины;
● – металл прутков; ● – состав металла по сертификату;
● – AISI 304 по стандарту ASTM A 240; ● – 08X18H10 по ГОСТ 5632–2014

Fig. 5. Position of the steels:
а – on the modified Scheffler-DeLong diagram,
б – on the Potak-Sagalevich diagram:
♦ – metal of parts with rust; ■ – metal of parts without rust;
● – metal of bars; ● – metal composition according to the certificate;
● – AISI 304 according to ASTM A 240; ● – 08Kh18N10 steel according to the state standart GOST 5632–2014

– $M_{d(30/50)}$ – температура, при которой 50 % мартенсита образуется под воздействием истинного напряжения деформации в 30 %, с использованием уравнений Т. Гладмена, Дж. Хаммонда и Ф. Марша [17] (6) и Т. Ангела [18] (7):

Расчетные значения: $Ni_{экв}$, $Cr_{экв}$, $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ на диаграмме Шеффлера-Делонга; температур M_n и $M_{d(30/50)}$ и ЭДУ для изученной стали и стали 18Cr-10Ni согласно стандартам ASTM и РФ

Table 5. Calculated values: $Ni_{экв}$, $Cr_{экв}$, $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ on the Scheffler diagram; temperatures M_n and $M_{d(30/50)}$ and SFE for the studied steel and 18Cr-10Ni steel according to ASTM and RF standards

Материал	$Ni_{экв}$	$Cr_{экв}$	$Ni_{экв}/Cr_{экв}$	Параметр (номер формулы для расчета)				
				$M_n, ^\circ C$ (4)	$M_n, ^\circ C$ (5)	$M_{d(30/50)}, ^\circ C$ (6)	$M_{d(30/50)}, ^\circ C$ (7)	ЭДУ, МДж·м ⁻² (8)
Металлы детали со ржавчиной	10,5	18,3	0,57	-108	-151	26	29	21
Металлы детали без ржавчины	9,6	18,9	0,51	-101	-133	32	33	18
Металлы прутков	10,0	19,3	0,52	-107	-167	21	20	19
Среднее			0,53	-106	-150	26	28	19
Состав металла по сертификату	10,5	19,0	0,55	-145	-202	12	12	19
AISI 304 по стандарту ASTM A 240*	11,8	19,1	0,62	-82	-247	1	14	23
08X18H10 согласно ГОСТ 5632-2014*	12,6	18,1	0,69	-94	-254	-1	20	27

* Для расчетов использован состав: 0,07 % C, 1,8 % Mn, 0,5% Si, 19 % Cr, 9,2 % Ni для стали AISI 304; 18 % Cr, 10 % Ni для стали 08X18H10.

$$M_{d(30/50)}(^{\circ}C) = 497 - 462(\% C + \% N) - 9,2(\% Si) - 8,1(\% Mn) - 13,7(\% Cr) - 20(\% Ni) - 18,5(\% Mo), \quad (6)$$

$$M_{d(30/50)}(^{\circ}C) = 413 - 13,7(\% Cr) - 9,5(\% Ni) - 8,1(\% Mn) - 18,5(\% Mo) - 9,2(\% Si) - 462(\% C + \% N); \quad (7)$$

– энергия дефекта упаковки (ЭДУ) – фактор, влияющий на склонность к образованию мартенсита, с использованием выражения Шрамма и Рида [19] (8):

$$\text{ЭДУ (МДж·м}^{-2}\text{)} = -53 + 6,2 (\% Ni) + 0,7 (\% Cr) + 3,2 (\% Mn) + 9,3 (\% Mo). \quad (8)$$

Комментируя результаты расчетов в табл. 5, можно отметить следующее. Расчетные температуры M_n изученной в данной работе стали типа 18-10 находятся в диапазоне криогенных температур, причем значения, рассчитанные по уравнению (5), существенно ниже, чем полученные по уравнению (4). Чем ниже значения ЭДУ, тем более метастабилен аустенит. Среднее значение ЭДУ изученной стали 18-10 составляет 19 МДж·м⁻², ее средние значения $M_{d(30/50)}$, оцененные по формулам (6) и (7), составляют 26 и 28 °C, т. е. аустенит этой стали нестабилен к деформационному мартенситному превращению при комнатной температуре. Для сравнения, известная высокорезистентная сталь AISI 316L

характеризуется величиной ЭДУ 50,8 МДж·м⁻² и ее $M_{d(30/50)} = -67^{\circ}C$ [20]. Отмечалось [17], что стали, которые имеют более высокие значения M_d , например, AISI 301 и AISI 304, более подвержены образованию индуцированного мартенсита при деформации при комнатной температуре. Такие стали, как AISI 316 или AISI 321, которые имеют низкие значения температуры M_d , обычно не дают сильного образования мартенсита в процессе деформации при комнатной температуре [16].

Следует отметить, что рассчитанные по формулам (5), (6), (7) значения температур M_n и $M_{d(30/50)}$ для стали 18-10 согласно стандартам ASTM и РФ (см. табл. 5) более низкие ($M_{d(30/50)}$ – около 0 градусов), а расчетные значения ЭДУ несколько более высокие, чем у изученной стали.

Выдвинуто предположение, что изученная сталь в силу выявленной метастабильности аустенита реагирует на механическое воздействие (например – токарная обработка, шлифование) образованием в поверхностном слое мартенсита деформации. Это предположение подтверждается данными исследования стали 12X18H10T [21]. Конструкцию из тонких колец этой стали подвергали длительному (до 1 года) гидро-бародинамическому воздействию высокоскоростным потоком воды, создающим давление 2 – 3 ГПа. В результате в узком слое стали (толщиной до 100 мкм) произошло появление деформационно-индуцированных тонкодвойникованных кристаллов мартенситных ферромагнитной α и антиферромагнитной ϵ фаз. В сле-

дующем промежуточном слое (глубиной до 100 мкм) была обнаружена ячеистая фрагментация с повышенной плотностью дислокаций и микродвойников внутри зерен аустенита, указывающая на его деформационно-фазовый наклеп.

Для оценки влияния выявленного мартенсита деформации на коррозионную стойкость изученной стали провели анализ литературных данных и ряд собственных экспериментов.

Испытания на общую коррозию в 20 %-ном водном растворе NaCl в течение 745 ч показали, что за указанный период изменения массы образцов не произошло, следы повреждения поверхности образцов от воздействия коррозионной среды отсутствовали. Сталь проявила также стойкость к общей коррозии в 20 %-ном водном растворе азотной кислоты: какого-либо эффекта (потеря массы, внешние изменения) от воздействия этой среды на образцы зафиксировано не было.

В то же время при приложении разности потенциалов наблюдалось активное травление поверхности образцов изученной стали в 5, 10 и 20 %-ных растворах HNO_3 и, соответственно, происходила потеря массы (рис. 6), что говорит об уязвимости исследуемого материала к электрокоррозии и недопустимости возникновения разности потенциалов, в том числе и локальных, которые могут быть вызваны неоднородностью образца.

Анализ литературных данных по вопросу влияния мартенсита на коррозионную стойкость аустенитной стали показал следующее. В работе [13] сделана оценка влияния мартенсита охлаждения в Cr–Mn–Ni литейных крупнозернистых сталях с разной степенью метастабильности аустенита на коррозионную стой-

кость. У более стабильной стали отмечена лучшая способность к пассивации, чем у менее стабильной стали. В работе [20] образцы двух марок нержавеющей стали промышленного производства (*commercial stainless steels*) после обработки на твердый раствор (1100 °C, 1 ч) подвергали холодной прокатке со степенью обжатия 5, 10, 26 и 47 %. Сравнивали влияние деформации на коррозионную стойкость стали AISI 301LN, % (по массе): 17,91 Cr; 6,53 Ni; 1,80 Mn; 0,79 Si; 0,17 Mo; 0,18 Cu; 0,10 N и стали AISI 316L, % (по массе): 16,91 Cr; 9,97 Ni; 1,72 Mn; 0,62 Si; 2,68 Mo; 0,12 Cu. По данным авторов [21] под воздействием деформации в сталях проходило превращение $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что количество мартенсита деформации составляет: 14, 46 и 60 % в стали AISI 304 и 5, 26 и 47 % в более стабильной стали AISI 316L. Стойкость к питтинговой и общей коррозии оценивали химическим методом по стандарту ASTM G48-03 (метод А, раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Анализ поверхности с оценкой числа питтингов проводили по стандарту ASTM G-46-94. Результаты исследований показали, что в изученных пределах прирост объемной доли вызванного деформацией мартенсита приводит к снижению стойкости к питтинговой и общей коррозии (см. рис. 7, составленный на основе данных [20]).

Снижение коррозионной стойкости вследствие холодной пластической деформации и образования α' -мартенсита наблюдали также:

- для стали AISI 301, испытанной в среде 1 М H_2SO_4 [22];

- для стали X5CrNi18-8, испытанной в 30 % H_2SO_4 [23].

В работе [24] исследовали образцы холоднокатаной ($\epsilon = 1, 8, 14, 23$ %) стали AISI 304 с содержанием мартенсита деформации 0,6, 6, 12 и 20 %. На их поверхности за счет выдержки 24 ч при 90 °C в деионизированной воде была сформирована стабильная пассивная пленка. Испытания в 3,5 % NaCl при 90 °C ($U = -0,2 - 2,0$ В) показали, что в интервале $\alpha'(\text{M}) = 0 - 6$ % с ростом количества мартенсита деформации снижались количество оксидов и защитное действие оксидной пленки, при $\alpha' > 6$ прирост мартенсита деформации вызывал прирост количества оксидов и некоторое повышение защитного действия пленки оксидов. В работе [25] листы 2 мм стали AISI 304 (EN 1.4301), содержавшие в исходном состоянии 0,6 $\alpha'(\text{M})$, деформировали холодной прокаткой ($\alpha'(\text{M}) = 35$ и 65 %), получая $\alpha'(\text{M})$ 16 и 44 %. Тесты с циклической поляризацией при 20 °C в гелевом электролите (H_2O , 40 % глицерол, 0,5 % агар, 1 % KClO_4 , 0,5 % NaCl) показали, что при 16 % мартенсита сопротивление питтинговой коррозии минимально. При 44 % $\alpha'(\text{M})$ выявлена лучшая устойчивость к точечной коррозии среди исследованных материалов, что может быть связано с наибольшим уровнем защитных сжимающих напряжений в этом материале. В работе [26] для холоднодеформированной стали AISI 304 при испытаниях в сульфатной среде минимум корро-

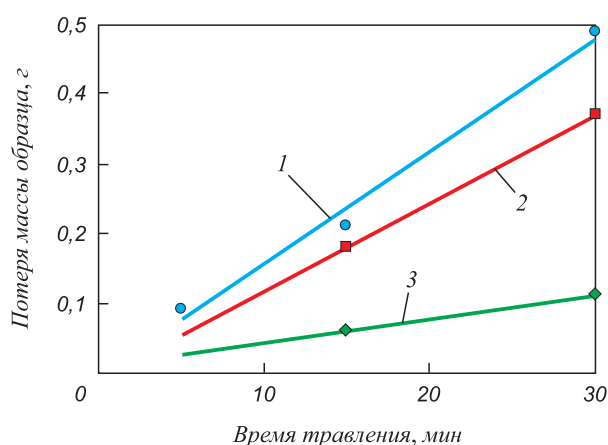


Рис. 6. График зависимости потери массы от времени выдержки образцов из стали типа 18Cr-10Ni в растворе HNO_3 различных концентраций:

1 – 20 % HNO_3 ; 2 – 10 % HNO_3 ; 3 – 5 % HNO_3 в режиме электрохимического травления ($U = 15$ В; $I = 1,3$ А)

Fig. 6. Dependence of mass loss on the holding time of the steel 18Cr-10Ni samples in HNO_3 solution of different concentrations: 1 – 20 % HNO_3 ; 2 – 10 % HNO_3 ; 3 – 5 % HNO_3 in the mode of electrochemical etching ($U = 15$ V; $I = 1.3$ A)

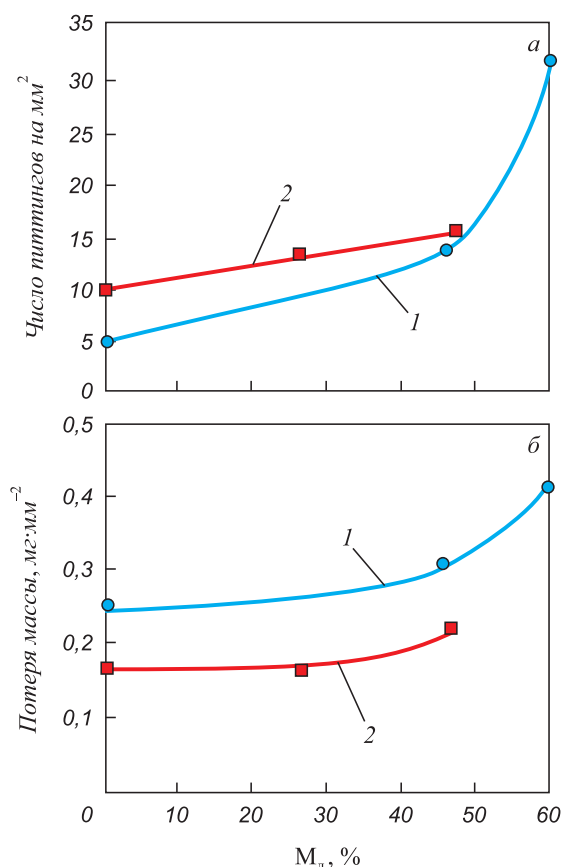


Рис. 7. Влияние объемной доли мартенсита деформации в результате деформации 26 и 47 % на удельные значения числа питтингов и потери массы при коррозионных испытаниях в растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сталей AISI 301LN (1) и AISI 316L (2) на основе данных [20]

Fig. 7. Influence of the volume fraction of strain martensite resulting from 26 and 47 % deformation on specific values of the pittings number and mass loss during corrosion tests in $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution of AISI 301LN (1) and AISI 316L (2) steels (based on data [20])

зионного сопротивления был отмечен при 12 % $\alpha'(M)$ после деформации 58 %.

Таким образом, можно считать подтвержденным тот факт, что образование определенного количества мартенсита деформации вызывает снижение стойкости сталей типа 18-10 к питтинговой коррозии в растворах кислот и солей. Соответственно, выявленное в данной работе наличие у исследованной стали типа 18-10 неко-

торого количества мартенсита несомненно могло способствовать процессу образования питтингов в состоянии, когда детали из исследованной стали оказались в условиях разности потенциалов.

Выводы

Детали исследованной стали типа 18-10 (AISI 304), поврежденные общей и питтинговой коррозии, содержат 0,266 % (по массе) серы, что почти в 10 раз превышает предусмотренное стандартом ASTM A 240 максимальное количество этой примеси (0,03 % (по массе)). Это привело к появлению в структуре стали ~2,3 % (об.) сульфидов марганца в виде частиц длиной от <1 до ~50 мкм, вытянутых в направлении прокатки, образующих не только строчки, но и скопления. Согласно литературным данным, частицы сульфидов марганца размером более 1 мкм способствуют процессам питтингообразования.

Химический состав изученной стали отличается от среднемарочного состава по стандарту ASTM A 240 тем, что содержит минимальное количество таких элементов-аустенитообразователей, как углерод и никель. Последнее возможно обусловлено экономией дорогостоящего никеля. В результате сталь этого состава имеет метастабильный аустенит и расположена на диаграмме Шеффлера-Делонга в области, где возможно образование мартенсита. Расчетное значение $M_{d(30/50)}$ для нее составило 28 °C. Соответственно, в поверхностном слое стали содержится мартенсит деформации, образованный очевидно механическим воздействием на металл (резка, точение, шлифование).

Изученная сталь в случае приложения электрического потенциала активно корродирует в растворах кислот. В отсутствие потенциала не склонна к общей коррозии в 20 % NaCl. С учетом литературных данных о том, что мартенсит деформации в сталях типа 18-10 вызывает снижение их стойкости к питтинговой коррозии в растворах кислот и солей, можно сделать вывод, что коррозионному повреждению деталей из исследованной стали способствовало наличие скоплений частиц сульфидов в отдельных участках металла в сочетании с присутствием в этих участках мартенсита деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Маркова Т.П. Повышение коррозионной стойкости сталей предотвращением образования включений сульфида марганца // Химическое и нефтяное машиностроение. 1991. № 10. С. 576–580.
2. Фрейман Л.И., Колотыркин Я.М., Реформатская И.И. и др. Легирующий эффект Mo в нержавеющей стали, усиливающийся за счет уменьшения примесей S и Mn // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 2. С. 179–184.
3. Реформатская И.И., Фрейман Л.И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии // Защита металлов. 2002. Т. 37. № 5. С. 511–516.
1. Freiman L.I., Reformatskaya I.I., Markova T.P. Enhancement of steel corrosion resistance by prevention of manganese sulfide inclusions formation. *Khimicheskoe i neftyanoe mashinostroyeniye*. 1991, no. 10, pp. 576–580. (In Russ.).
2. Freiman L.I., Kolotyркиn Ya.M., Reformatskaya I.I., etc. Alloying effect of Mo in stainless steel enhanced by reducing S and Mn impurities. *Zashchita metallov*. 1992, vol. 28, no. 2, pp. 179–184. (In Russ.).
3. Reformatskaya I.I., Freiman L.I. Precipitation of sulfide inclusions in steel structure and their effect on local corrosion processes. *Zashchita metallov*. 2002, vol. 37, no. 5, pp. 511–516. (In Russ.).

4. Колотыркин Я.М., Фрейман Л.И. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 5–52.
5. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей стали // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С. 16–24.
6. Pickering H.W., Frankenthal R.P. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: I. Electrochemical Studies // Journal of the Electrochemical Society. 1972. Vol. 119. No. 10. P. 1297–1310. <https://doi.org/10.1149/1.2403982>
7. Малиночка Я.Н. Изменение сульфидов и свойства стали при высоком нагревании // Тематический сборник научных трудов. Сталь и неметаллические включения ЦНИИчермет. М.: Металлургия, 1980. С. 66–78.
8. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. 322 с.
9. Ромашкин А.Н. Влияние неметаллических включений на стойкость стали к коррозии [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://steelcast.ru/corrosion_resistance
10. Forchhammer P., Engell H.-J. Untersuchungen über den Lochfraß an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen // Werkstoffe und Corrosion. 1969. Vol. 20. No. 1. P. 1–12.
11. Searson P.S., Latanision P.M. A comparison of the general and localized corrosion resistance of conventional and rapidly solidified AISI 303 stainless steel // Corrosion. 1967. Vol. 42. No. 1. P. 161–168.
12. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Мальцев В.В. и др. Природа и механизмы образования в стали коррозионно-активных неметаллических включений. Пути обеспечения чистоты стали по этим включениям. В кн.: Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях. М.: Металлургиздат, 2005. С. 37–51.
13. Ковалев А., Вейсс А., Шелер П.Р., Воробьев К., Кришер М., Фридрих Х.Е. Влияние изотермического α' -мартенсита на механические свойства и коррозионную стойкость высоколегированных литых Cr–Mn–Ni-сталей // Вестник пермского государственного технического университета. Машиностроение, материаловедение. 2011. Т. 13. № 4. С. 7–14.
14. Потак Я.М. Высокопрочные стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.
15. Gladman T., Holmes B., Pickering F.B. Work hardening of low-carbon steels // The Journal of the Iron and Steel Institute. 1970. Vol. 208. No. pt 2. P. 172–183.
16. Padilha A.F., Rios P.R. Decomposition of austenite in stainless steel // ISIJ International. 2002. Vol. 42. No. 4. P. 325–337. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.42.325>
17. Pickering F.B. Physical Metallurgy and the Design of Steels. London, Applied Science Publisher Ltd., 1978. 104 p.
18. Angel T. Formation of martensite in austenitic stainless steels: effects of deformation, temperature and composition // J. Iron and Steel Inst., 1954. P. 165–174.
19. Schram R.E., Reed R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels // Metallurgical Transactions A. 1975. Vol. 6. No. 7. P. 1345–1351. <http://doi.org/10.1007/BF02641927>
20. De Abreu H.F.G., de Carvalho S.S., de Lima Neto P., dos Santos R.P., Freire V.N., Silva P.M. de O., Tavares S.S.M. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: Characterization and influence on pitting corrosion // Materials Research. 2007. Vol. 10. No. 4. P. 359–366. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000400007>
21. Пушин В.Г., Мурышев Е.Ю., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Свирид А.Э., Укусников А.Н., Ананьев А.И., Шевченко В.Г. Электронно-микроскопическое исследование структурно-фазовых превращений в нержавеющей стали 12X18H10T,
4. Kolotyrykin Ya.M., Freiman L.I. Role of non-metallic inclusions in corrosion processes. In: *Results of Science and Technology. Series: Corrosion and Corrosion Protection*. Moscow: VINITI, 1978, vol. 6, pp. 5–52. (In Russ.).
5. Reformatskaya I.I. Influence of the structure defining factors on the corrosion-electrochemical behavior of iron and stainless steel. *Russian Journal of General Chemistry*. 2009, vol. 79, no. 9, pp. 1955–1964.
6. Pickering H.W., Frankenthal R.P. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: I. Electrochemical Studies. *Journal of the Electrochemical Society*. 1972, vol. 119, no. 10, p. 1297–1310. <https://doi.org/10.1149/1.2403982>
7. Malinochka Ya.N. Changes in sulfides and properties of steel under high heating. In: *TsNIIChermet Coll. of Sci. Papers. Steel and Non-Metallic Inclusions*. Moscow: Metallurgiya, 1980, pp. 66–78. (In Russ.).
8. Zav'yalov V.V. *Problems of Operational Reliability of Pipelines at the Late Stage of Field Development*. Moscow: ОАО «VNIIOENG», 2005, 322 p. (In Russ.).
9. Romashkin A.N. *Effect of non-metallic inclusions on corrosion resistance of steel*. [Electronic resource]. Available at URL: http://steelcast.ru/corrosion_resistance (In Russ.).
10. Forchhammer P., Engell H.-J. Untersuchungen über den Lochfraß an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen. *Werkstoffe und Korrosion*. 1969, vol. 20, no. 1, pp. 1–12. (In Germ.).
11. Searson P.S., Latanision P.M. A comparison of the general and localized corrosion resistance of conventional and rapidly solidified AISI 303 stainless steel. *Corrosion*. 1967, vol. 42, no. 1, pp. 161–168.
12. Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Mal'tsev V.V., etc. Nature and mechanisms of formation of corrosion-active non-metallic inclusions in steel. Ways to ensure the purity of steel for these inclusions. In: *Corrosion-Active Non-Metallic Inclusions in Carbon and Low-Alloy Steels*. Moscow: Metallurgizdat, 2005, pp. 37–51. (In Russ.).
13. Kovalev A., Veiss A., Sheler P.R., Vorob'ev K., Krisher M., Fridrikh Kh.E. Influence of isothermal α' -martensite on mechanical properties and corrosion resistance of high-alloy cast Cr–Mn–Ni steels. *Vestnik permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2011, vol. 13, no. 4, pp. 7–14. (In Russ.).
14. Potak Ya.M. *High-Strength Steels*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 208 p. (In Russ.).
15. Gladman T., Holmes B., Pickering F.B. Work hardening of low-carbon steels. *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1970, vol. 208, no. pt 2, pp. 172–183.
16. Padilha A.F., Rios P.R. Decomposition of austenite in stainless steel. *ISIJ International*. 2002, vol. 42, no. 4, pp. 325–337. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.42.325>
17. Pickering F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. London, Applied Science Publisher Ltd., 1978, 104 p.
18. Angel T. Formation of martensite in austenitic stainless steels: effects of deformation, temperature and composition. *The Journal of the Iron and Steel Institute*. 1954, pp. 165–174.
19. Schram R.E., Reed R.P. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*. 1975, vol. 6, no. 7, pp. 1345–1351. <http://doi.org/10.1007/BF02641927>
20. De Abreu H.F.G., de Carvalho S.S., de Lima Neto P., dos Santos R.P., Freire V.N., Silva P.M. de O., Tavares S.S.M. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: Characterization and influence on pitting corrosion. *Materials Research*. 2007, vol. 10, no. 4, pp. 359–366. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000400007>
21. Pushin V.G., Muryshev E.Yu., Belosludtseva E.S., Kuranova N.N., Pushin A.V., Svirid A.E., Ukusnikov A.N., Anan'ev A.I., Shevchenko V.G. Electron-microscopic study of structural-phase transformations in stainless steel 12Kh18N10T subjected to high-fre-

- подвергнутой высокочастотному гидродинамическому воздействию под высоким давлением // *Фундаментальные исследования*. Серия: Технические науки. 2017. № 10. С. 255–260.
22. Barbucci A., Dellucchi M., Panizza M., Sacco M., Cerisola G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H₂SO₄ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 317. P. 607–611. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01396-7](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01396-7)
 23. Ozgovicz W., Kurc A., Kciuk M. Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of X5CrNi18-8 stainless steel // *Archives of Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 43. No. 1. P. 42–53.
 24. He S., Jiang D., Sun Z. Effect of deformation-induced martensite on protective performance of passive film on 304 stainless steel // *International Journal of Electrochemical Science*. 2018. Vol. 13. No. 5. P. 4700–4719. <https://doi.org/10.20964/2018.05.11>
 25. Monrrabal G., Bautista A., Guzman S., Gutierrez Cr., Velasco Fr. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8. No. 1. P. 1335–1346. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.004>
 26. Barbucci A., Cerisola G., Cabot P.L. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media // *Journal of the Electrochemical Society*. 2002. Vol. 149. No. 12. P. B534–B542. <https://doi.org/10.1149/1.1516774>
 - quency hydrodynamic action under high pressure. *Fundamental'nye issledovaniya. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2017, no. 10, pp. 255–260. (In Russ.).
 22. Barbucci A., Dellucchi M., Panizza M., Sacco M., Cerisola G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H₂SO₄. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, vol. 317, pp. 607–611. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01396-7](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01396-7)
 23. Ozgovicz W., Kurc A., Kciuk M. Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of X5CrNi18-8 stainless steel. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2010, vol. 43, no. 1, pp. 42–53.
 24. He S., Jiang D., Sun Z. Effect of deformation-induced martensite on protective performance of passive film on 304 stainless steel. *International Journal of Electrochemical Science*. 2018, vol. 13, no. 5, pp. 4700–4719. <https://doi.org/10.20964/2018.05.11>
 25. Monrrabal G., Bautista A., Guzman S., Gutierrez Cr., Velasco Fr. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019, vol. 8, no. 1, pp. 1335–1346. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.004>
 26. Barbucci A., Cerisola G., Cabot P.L. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media. *Journal of the Electrochemical Society*. 2002, vol. 149, no. 12, pp. B534–B542. <https://doi.org/10.1149/1.1516774>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Мария Владимировна Костина, д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
ORCID: 0000-0002-2136-5792
E-mail: mvk@imet.ac.ru

Mariya V. Kostina, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Senior Researcher, Head of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS
ORCID: 0000-0002-2136-5792
E-mail: mvk@imet.ac.ru

Валерий Иванович Криворотов, к.т.н., начальник отдела, ООО НТО «ИРЭ-Полус»
E-mail: vKrivorotov@ntoire-polus.ru

Valerii I. Krivorotov, Cand. Sci. (Eng.), Head of Division, LLC Sci.-Tech. Org. "IRE-Polyus"
E-mail: vKrivorotov@ntoire-polus.ru

Валентина Сергеевна Костина, и.о. младшего научного сотрудника лаборатории физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
ORCID: 0000-0001-7956-499X
E-mail: vskostina@yandex.ru

Valentina S. Kostina, Acting Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS
ORCID: 0000-0001-7956-499X
E-mail: vskostina@yandex.ru

Александр Эдуардович Кудряшов, инженер-исследователь, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
E-mail: al.kudriashov@mail.ru

Aleksandr E. Kudryashov, Research Engineer, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS
E-mail: al.kudriashov@mail.ru

Саркис Ованесович Мурадян, к.т.н., научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики металлических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
E-mail: muradianso@gmail.com

Sarkis O. Muradyan, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials", Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS
E-mail: muradianso@gmail.com

Поступила в редакцию 20.08.2020
 После доработки 02.09.2020
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 20.08.2020
 Revised 02.09.2020
 Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 669.14.018.29

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-230-236



АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАФИТИЗИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ В УСЛОВИЯХ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО РАССЕЯНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Чжан Юн-Цзюнь

Пекинский научно-технический университет (Китайская Народная Республика, 100083, Пекин, район Хайдянь, ул. Сюэюань, 30)

Аннотация. Графитизированная сталь привлекает особое внимание благодаря высокой стойкости против износа, повышенной обрабатываемости резанием и хорошей деформируемости при холодной обработке давлением. В работе проведена пластическая деформация сжатием при комнатной температуре графитизированной стали (0,43 % C) с ферритно-графитной микроструктурой на универсальной испытательной машине. Изучены микроструктуры деформированных образцов с использованием методики анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (*Electron Back-Scattered Diffraction* – EBSD). Исследована эволюция морфологии микроструктуры, текстуры, распределения средних локальных разориентировок (*Kernel Average Misorientations* – KAM) и фактора Тейлора в зоне больших деформаций сжатого образца с различной степенью деформации. Результаты показывают, что исследуемая сталь обладает хорошей способностью к пластической деформации сжатием. С увеличением степени деформации зерна феррита и включения графита вытягиваются в направлении, перпендикулярном оси сжатия, и постепенно переходят из изометрической формы в волокнистую. Ориентировка зерен феррита в матрице очевидна, а ориентировка зерен феррита вокруг включений графита неочевидна, т. е. количество зерен, ориентированных на $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ в матрице намного больше, чем вокруг включений графита. Кроме того, средняя локальная разориентировка и фактор Тейлора в области больших деформаций образцов сжатия показывают, что степень деформации ферритных зерен вокруг включений графита меньше, чем вокруг зерен феррита в матрице. Причина этого сводится к тому, что мягкое включение графита может уменьшать степень скопления дислокаций.

Ключевые слова: графитизированная углеродистая сталь, деформация сжатием, микроструктура, EBSD

Финансирование: Работа осуществлена при поддержке Фонда естественных наук Пекина, КНР (грант № 2172035).

Для цитирования: Чжан Юн-Цзюнь. Анализ микроструктуры графитизированной стали после деформации сжатием в условиях комнатной температуры методом дифракции обратно рассеянных электронов // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 230–236. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-230-236>

Original article

EBSD ANALYSIS OF GRAPHITIZED STEEL MICROSTRUCTURE AFTER COMPRESSION DEFORMATION AT ROOM TEMPERATURE

Zhang Yong-Jun

University of Science and Technology Beijing (30 Syueyuan Str., Khaidyan District, Beijing 100083, China)

Abstract. The graphitized steel has attracted considerable attention due to its excellent cutability and good properties at cold forming. Compression deformation at room temperature of graphitized steel (0.43 % C) with a ferrite-graphite microstructure was performed on a universal testing machine. Microstructures of deformed samples were studied using the analysis technique of Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD). The evolution of microstructure morphology, texture, distribution of Kernel Average Misorientations (KAM) and the Taylor factor in the zone of large deformations of deformed samples with different degrees of deformation is discussed. The results show that the studied steel has a good ability to compression deformation. During compression deformation, with an increase in deformation degree the deformation morphology of the ferrite grain and graphite inclusions gradually stretch in the direction perpendicular to the compression axis and they are represented as fibrous forms. The orientation of ferrite grains in the matrix is gradually obvious, and the orientation of ferrite grains around graphite inclusions is not obvious, that is, the number of grains oriented to $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ in the matrix is much greater than around graphite inclusion. In addition, KAM and the Taylor factor in the large deformations region of compression samples show that the deformation degree of ferrite grains around graphite inclusions is less than that of ferrite grains in the matrix. The reason for this is that the soft graphite inclusions can reduce the degree of dislocation pile-up.

Keywords: graphitized steel, compression deformation, microstructure, EBSD

Funding: The work was supported by Beijing Natural Science Foundation, PRC (Grant No. 2172035).

For citation: Zhang Yong-jun. EBSD analysis of graphitized steel microstructure after compression deformation at room temperature. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 230–236. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-230-236>

ВВЕДЕНИЕ

Графитизированная сталь обладает не только достаточно высокой обрабатываемостью резанием, но и хорошей деформированностью при холодной обработке давлением. Данная сталь может широко применяться в изготовлении деталей типа болтов, винтов, заклепок.

Микроструктура графитизированной стали в основном состоит из феррита и графита. Эта сталь привлекает внимание многие научно-исследовательские и производственные организации, такие как университет Лидса Великобритании [1 – 4], университет Кагосимы Японии [5, 6], металлургическую компанию Японии JFE [7, 8], университет Мешхед-филдоси и университет Асада Ирана [9 – 10], университет им. Фирдоуси в Мешхеде Ирана [11 – 12], Пекинский научно-технический университет Китая [13 – 17], Уханьскую металлургическую компанию Китая [18], Central South University Китая [19], Ляонинский научно-технический университет Китая [20] и др.

Холодная высадка – основная операция получения деталей типа болтов, винтов, заклепок. В настоящее время в литературе большое внимание уделяется процессу графитизации и обрабатываемостью резанием рассматриваемой стали, а сведений о ее способности к пластической деформации существенно меньше [6 – 8].

Цель настоящей работы – исследование микроструктуры графитизированной стали с содержанием углерода 0,43 % в процессе деформации сжатием при комнатной температуре с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов (*Electron Back-Scattered Diffraction* – EBSD).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследования в данном проекте использовалась среднеуглеродистая графитизированная сталь химического состава, % (вес.): основа – Fe; 0,43 C; 1,50 Si; 0,45 Mn; 0,010 S; 0,009 P; 0,005 B; 0,013 N.

Микроструктура данной стали преимущественно состояла из феррита и включений графита (рис. 1). Видно, что включения графита распределяются не только по границам зерен, но и внутри зерен феррита. Графитовые включения имеют шаровидную форму, их размер практически одинаков, средний диаметр равен примерно 8 мкм.

В процессе исследования подготовлен исходный образец цилиндрической формы с диаметром 6,0 мм и длиной 12,0 мм. Деформацию одноосным сжатием

осуществляли на универсальной испытательной машине WDW-200D при комнатной температуре в условиях скорости обжатия 1 мм/мин. Относительная степень деформации образца составляла 30, 50 и 70 %, соответствующая истинная деформация 0,36, 0,69 и 1,2.

Образец после деформации разрезан по осевому направлению сжатия и методом электролитического полирования изготовлен металлографический шлиф. Проведено изучение микроструктуры, текстуры в зоне больших деформаций образца с различной степенью деформации с использованием методики дифракции обратно рассеянных электронов на сканирующем электронном микроскопе ZEISS-EVO18.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После деформации сжатием микро/макротрещины на поверхности и в продольном сечении образца не обнаружены. Это означает, что исследуемая сталь обладает хорошей способностью к пластической деформации сжатием.

На рис. 2 показана микроструктура в больших зонах деформаций сжатого образца при различной степени деформации с использованием оптического микроскопа. Из данного рисунка видно, что с увеличением деформации зерна феррита и включения графита вытягиваются в направлении, перпендикулярном оси сжатия, и постепенно переходят из изометрической формы в волокнистую.

На рис. 3 показаны микроструктуры в виде карты распределения ориентировок, снятые методом EBSD в больших зонах деформаций сжатого образца при

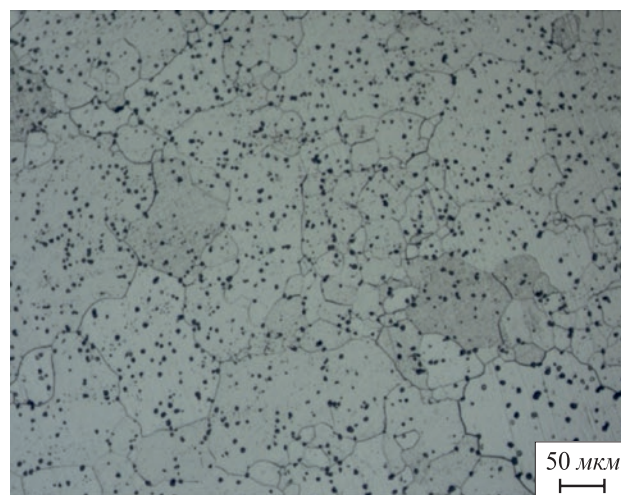


Рис. 1. Микроструктура графитированной стали

Fig. 1 Microstructure of graphitized steel

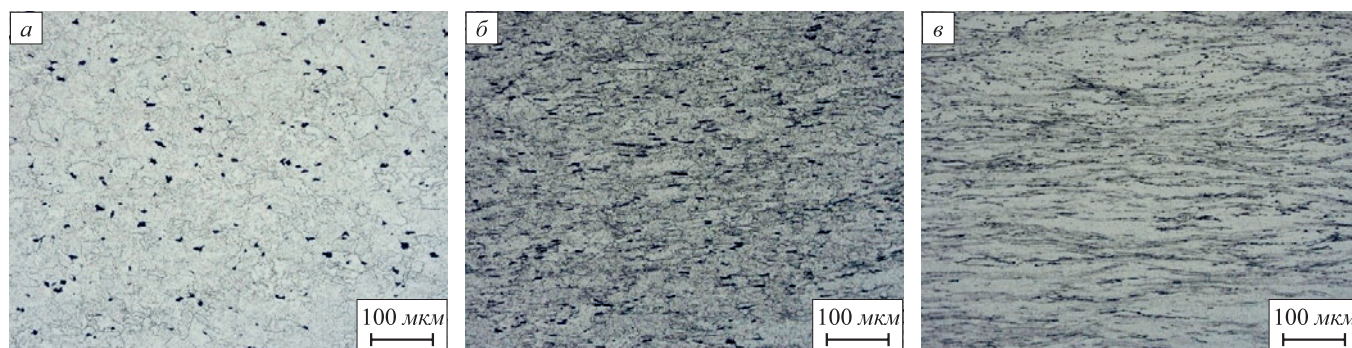


Рис. 2. Микроструктура в больших зонах деформаций сжатого образца при различной степени истинной деформации:
 $a - 0,36$; $b - 0,69$; $c - 1,2$

Fig. 2. Microstructure in large deformations zones of compressed sample at different deformation degrees:
 $a - 0.36$; $b - 0.69$; $c - 1.2$

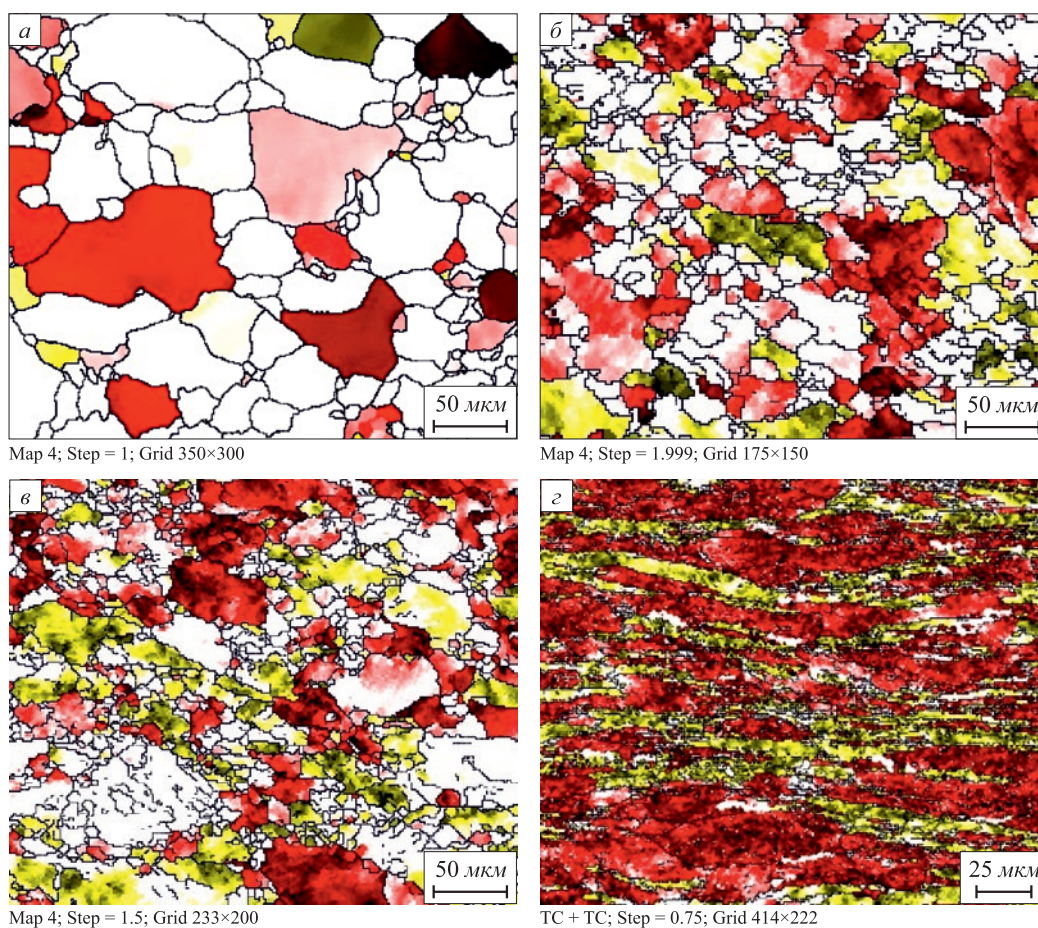


Рис. 3. Микроструктуры в больших зонах деформаций сжатого образца в виде карты распределения ориентировок, снятые методом EBSD при различной степени истинной деформации:
 $a - 0$; $b - 0,36$; $c - 0,69$; $d - 1,2$

Fig. 3. Microstructures in large deformations zones of compressed sample taken by EBSD at different deformation degrees in form of orientations distribution map:
 $a - 0$; $b - 0.36$; $c - 0.69$; $d - 1.2$

различной степени деформации. Из данного рисунка видно, что с увеличением степени деформации ориентировка зерен феррита постепенно становится очевидной, т. е. образуются в основном два кристаллографических текстурных компонента $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (зерна

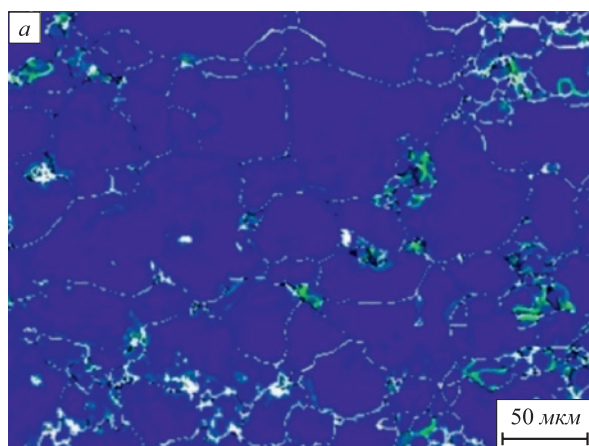
феррита с текстурным компонентом $\langle 111 \rangle$ обозначены красным цветом, а зерна феррита с текстурным компонентом $\langle 100 \rangle$ – желтым цветом). Зерен с текстурным компонентом $\langle 111 \rangle$ больше, чем зерен с текстурным компонентом $\langle 100 \rangle$.

В таблице показано, что с увеличением степени деформации происходит изменение ориентировки зерен феррита в больших зонах деформаций сжатого образца. Видно, что количество ферритных зерен, ориентированных на $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ в матрице или вокруг включений графита, увеличивается с ростом степени деформации. Однако количество зерен, ориентированных на $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ в матрице, намного больше, чем вокруг включений графита. Это говорит о том, что ориентировка зерен феррита в матрице очевидна, а ориентировка зерен феррита вокруг включения графита неочевидна. Из этого следует, что в процессе деформации сжатием включения графита препятствуют вращению ферритных зерен вокруг них.

Изменение ориентировки зерен феррита в процессе деформации сжатием, %

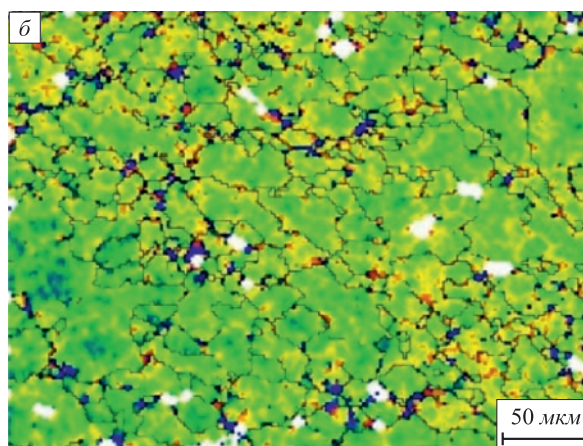
Change of ferrite grains orientation during compression deformation, %

Истинная деформация	Зерно феррита в матрице		Зерно вокруг включения графита	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
0	5,81	29,1	0,05	0,21
0,36	22,70	34,9	0,13	0,37
0,69	26,90	38,6	0,23	0,38
1,20	28,10	49,3	0,31	0,42



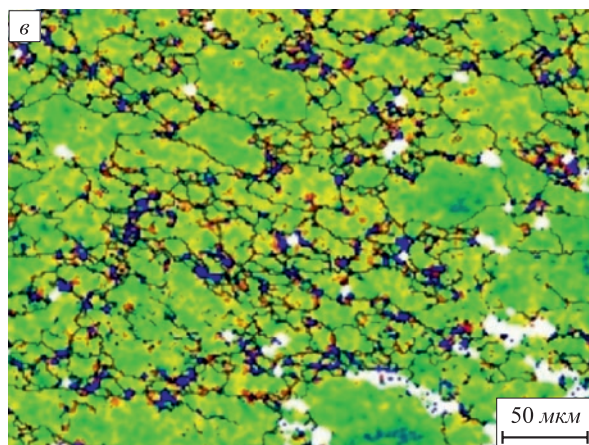
KAM; Step = 1; Grid 350×300

	0	1	2	3	4
Min	0	1	2	3	4
Max	1	2	3	4	5
Fraction	0,99	0,01	0	0	0



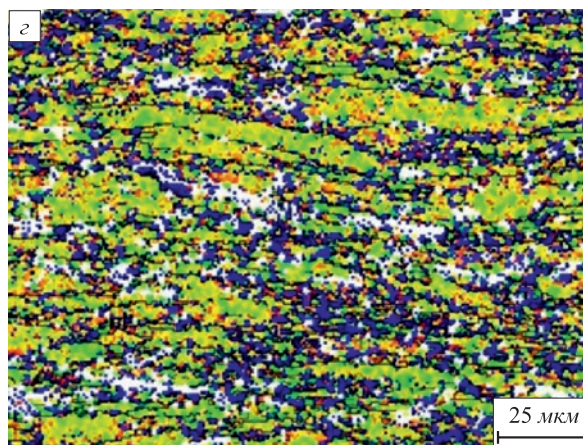
KAM; Step = 1.999; Grid 175×150

	0	1	2	3	4
Min	0	1	2	3	4
Max	1	2	3	4	5
Fraction	0,03	0,28	0,42	0,22	0,05



KAM; Step = 1.5; Grid 233×200

	0	1	2	3	4
Min	0	1	2	3	4
Max	1	2	3	4	5
Fraction	0,02	0,23	0,42	0,25	0,07



KAM; Step = 0.75; Grid 222×163

	0	1	2	3	4
Min	0	1	2	3	4
Max	1	2	3	4	5
Fraction	0,03	0,12	0,31	0,37	0,17

Рис. 4. Карты распределения средних локальных разориентировок, снятые методом EBSD при различной степени истинной деформации: а – 0; б – 0,36; в – 0,69; г – 1,2

Fig. 4. Distribution maps of Kernel Average Misorientations (KAM) taken by EBSD at different deformation degrees: а – 0; б – 0.36; в – 0.69; г – 1.2

На рис. 4 показаны карты распределения средних локальных разориентировок (*Kernel Average Misorientations* – КАМ), снятые методом EBSD в области больших деформаций сжатого образца при различных степенях деформаций. Карты распределения средних локальных разориентировок могут отражать значения плотности дислокаций в деформированном материале. На рис. 4 низкое значение КАМ обозначено синим цветом, высокое – красным. Видно, что этот показатель с увеличением степени деформации увеличивается. В процессе деформации значение КАМ ферритной матрицы, т. е. в отдалении от включений графита, больше примерно на $3 - 5^\circ$, а значение КАМ ферритной зоны вокруг включений графита меньше. Это говорит о том, что плотность дислокаций ферритной матрицы больше, чем плотность дислокаций ферритной зоны вокруг включений. Это также указывает на то, что зерна феррита вокруг включений графита менее деформированы, чем матрица феррита. Причина этого в том, что мягкие включения графита уменьшают степень скопления дислокаций.

На рис. 5 показаны карты распределения фактора Тейлора, снятые методом EBSD в области больших деформаций сжатого образца при различных степенях деформации сжатием.

Значение фактора Тейлора обозначено радужной линией (), которая слева направо указывает на рост данного показателя. Из рис. 5 видно, что площадь красной области, представляющая большое значение фактора Тейлора, растет с увеличением степени деформаций. Для ферритной матрицы и ферритных зерен вокруг включений графита количество зерен феррита с фактором Тейлора 3,5 или более увеличивается с ростом степени деформации (рис. 6). Однако количество ферритных зерен вокруг включений графита с фактором Тейлора 3,5 или более меньше, чем количество ферритных зерен матрицы. Это указывает на то, что ферриты вокруг включений графита имеют меньшую степень наклепывания, чем ферриты матрицы, т. е. ферриты вокруг включений графита имеют меньшую степень деформации, чем зерна феррита матрицы.

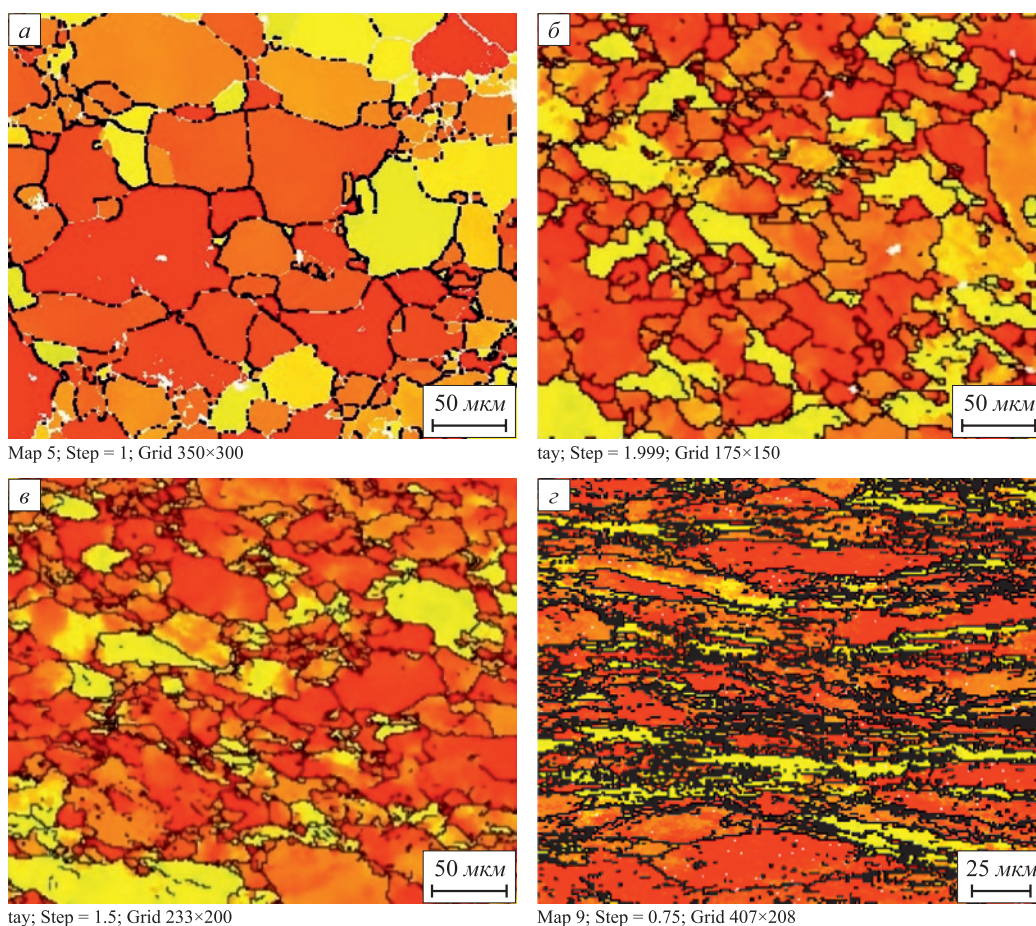


Рис. 5. Диаграммы изменения фактора Тейлора, снятые методом EBSD в больших зонах деформаций сжатого образца при различной степени истинной деформации:

$a - 0$; $b - 0,36$; $v - 0,69$; $z - 1,2$

Fig. 5. Diagrams of changes in the Taylor factor at large deformations zones of compressed sample taken by EBSD at different deformation degrees:

$a - 0$; $b - 0.36$; $v - 0.69$; $z - 1.2$

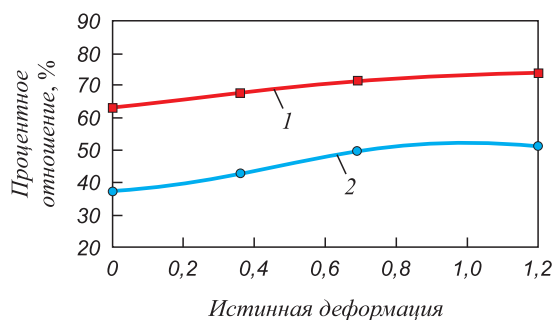


Рис. 6. Изменение количества ферритных зерен с фактором Тейлора 3,5 или более в зависимости от степени деформации:

1 – матрица феррита; 2 – феррит вокруг включений графита

Fig. 6. Changes in the number of ferrite grains with a Taylor factor of 3.5 or more with the deformation degree:

1 – ferrite matrix; 2 – ferrite around graphite inclusions

Выводы

В процессе деформации сжатием исследованной стали с увеличением степени деформации зерна феррита в зоне большого деформирования образцов постепенно переходят из изометрической формы в волокнистую.

С увеличением степени деформации ориентировка зерен феррита в матрице очевидна, а ориентировка зерен феррита вокруг включений графита неочевидна.

Средняя локальная разориентировка и коэффициент Тейлора в области больших деформаций сжатого образца показывают, что степень деформации ферритных зерен вокруг включений графита меньше, чем зерен феррита в матрице. Причина этого сводится к тому, что мягкие включения графита уменьшают степень скопления дислокаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Inam A., He K., Edmonds D. Graphitisation: A potential new route to free-machining steels // *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 and Offshore Engineering Steels 2015*. Springer, Cham, 2016. P. 817–822. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48767-0_101
2. Inam A., Brydson R., Edmonds D.V. Effect of starting microstructure upon the nucleation sites and distribution of graphite particles during a graphitising anneal of an experimental medium-carbon machining steel // *Materials Characterization*. 2015. Vol. 106. P. 86–92. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.014>
3. He K., Daniels H.R., Brown A., Brydson R., Edmonds D.V. An electron microscopic study of spheroidal graphite nodules formed in a medium-carbon steel by annealing // *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55. No. 9. P. 291–2927. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.029>
4. He K., Brown A., Brydson R., Edmonds D. Analytical electron microscope study of the dissolution of the Fe_3C iron carbide phase (cementite) during a graphitisation anneal of carbon steel // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. No. 16. P. 5235–5241. <http://doi.org/10.1007/s10853-006-0588-4>
5. Sueyoshi H., Ohshige T., Suenaga K., Tanaka R. Machinability of hypo-eutectoid graphitic steels // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1988. Vol. 52. No. 12. P. 1285–1292. http://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.12_1285
6. Sueyoshi H., Suenaga K., Tanaka R. Cold forgeability and machinability after cold forging of hypo-eutectoid graphitic steels // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1989. Vol. 53. No. 2. P. 206–211. http://doi.org/10.2320/jinstmet1952.53.2_206
7. Iwamoto T., Hoshino T. Bar and wire steels for gears and valves of automobiles – Eco-friendly free cutting steel without lead addition // *JFE Technical Report*. 2004. No. 4. P. 74–80.
8. Hoshino T., Matsuzaki A., Amano K., Kawaberi M. A newly developed unleaded free cutting steel which has both of high fatigue strength and excellent machinability using graphitization of carbon in the steel // *Materia Japan*. 2003. Vol. 42. No. 2. P. 163–165. <https://doi.org/10.2320/materia.42.163>
9. Mokhtari A., Rashidi A.M. The transformation of CK45 steel to the dual phase graphite steel and the study of its microstructure // *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*. 2015. Vol. 5. No. S2. P. 1749–1753.
10. Rounaghi S.A., Kiani-Rashid A.R. A study on graphitisation acceleration during annealing of martensitic hypereutectoid steel // *Phase Transitions*. 2011. Vol. 84. No. 11–12. P. 981–991. <http://doi.org/10.1080/01411594.2011.563153>
11. Rounaghi S.A., Kiani-Rashid A.R. The effect of quenching media and annealing temperature on graphitization transformation kinetic of CK100 tool steel // *International Journal of Iron and Steel Society of Iran*. 2011. Vol. 8. No. 1. P. 34–38.
1. Inam A., He K., Edmonds D. Graphitisation: A potential new route to free-machining steels. *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 and Offshore Engineering Steels 2015*. Springer, Cham, 2016, pp. 817–822. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48767-0_101
2. Inam A., Brydson R., Edmonds D.V. Effect of starting microstructure upon the nucleation sites and distribution of graphite particles during a graphitising anneal of an experimental medium-carbon machining steel. *Materials Characterization*. 2015, vol. 106, pp. 86–92. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.014>
3. He K., Daniels H.R., Brown A., Brydson R., Edmonds D.V. An electron microscopic study of spheroidal graphite nodules formed in a medium-carbon steel by annealing. *Acta Materialia*. 2007, vol. 55, no. 9, pp. 291–2927. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.029>
4. He K., Brown A., Brydson R., Edmonds D. Analytical electron microscope study of the dissolution of the Fe_3C iron carbide phase (cementite) during a graphitisation anneal of carbon steel. *Journal of Materials Science*. 2006, vol. 41, no. 16, pp. 5235–5241. <http://doi.org/10.1007/s10853-006-0588-4>
5. Sueyoshi H., Ohshige T., Suenaga K., Tanaka R. Machinability of hypo-eutectoid graphitic steels. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1988, vol. 52, no. 12, pp. 1285–1292. http://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.12_1285
6. Sueyoshi H., Suenaga K., Tanaka R. Cold forgeability and machinability after cold forging of hypo-eutectoid graphitic steels. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1989, vol. 53, no. 2, pp. 206–211. http://doi.org/10.2320/jinstmet1952.53.2_206
7. Iwamoto T., Hoshino T. Bar and wire steels for gears and valves of automobiles – Eco-friendly free cutting steel without lead addition. *JFE Technical Report*. 2004, no. 4, pp. 74–80.
8. Hoshino T., Matsuzaki A., Amano K., Kawaberi M. A newly developed unleaded free cutting steel which has both of high fatigue strength and excellent machinability using graphitization of carbon in the steel. *Materia Japan*. 2003, vol. 42, no. 2, pp. 163–165. (In Japanese). <https://doi.org/10.2320/materia.42.163>
9. Mokhtari A., Rashidi A.M. The transformation of CK45 steel to the dual phase graphite steel and the study of its microstructure. *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*. 2015, vol. 5, no. S2, pp. 1749–1753.
10. Rounaghi S.A., Kiani-Rashid A.R. A study on graphitisation acceleration during annealing of martensitic hypereutectoid steel. *Phase Transitions*. 2011, vol. 84, no. 11–12, pp. 981–991. <http://doi.org/10.1080/01411594.2011.563153>
11. Rounaghi S.A., Kiani-Rashid A.R. The effect of quenching media and annealing temperature on graphitization transformation kinetic of CK100 tool steel. *International Journal of Iron and Steel Society of Iran*. 2011, vol. 8, no. 1, pp. 34–38.

12. Kiani-Rashid A.R., Bozchalooi G.I., Azzat-pour H.R. The influence of annealing temperature on the graphitisation of CK 45 Steel // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 475. No. 1-2. P. 822–826. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.024>
13. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., Zhu C., Jin Y.-C. Research and development of graphitized hypoeutectoid free cutting steel // *Iron and Steel (Peking)*. 2008. Vol. 43. No. 8. P. 73–76.
14. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., etc. Microstructure and properties of medium-carbon steel with graphite // *Materials for Mechanical Engineering*. 2008. Vol. 32. No. 10. P. 48–51.
15. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., Zhu C., Jin Y.-C. Graphitization process of medium-carbon steel // *Materials Science and Technology*. 2009. Vol. 17. No. 6. P. 750–753.
16. Zhang Y., Han J., Wang H. Graphitization kinetic of hypoeutectoid graphitized free cutting steel // *Applied Mechanics and Materials*. 2011. Vol. 143-144. P. 508–510. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.143-144.508>
17. Zhang Y.-J., Han J. Hot deformation resistance of graphitized free cutting steel // *Journal of Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 33. No. 1. P. 13–16.
18. Yin Y.-Y., Fang F., Yan X., Zhu C.-M., Chen W., Luo G.-H., Guan J.-S. Microstructure and properties of environmental graphitized free-cutting steel // *Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2013. Vol. 34. No. 4. P. 133–137.
19. Gao J.X., Wei B.Q., Li D.D., He K. Nucleation and growth characteristics of graphite spheroids in bainite during graphitization annealing of a medium carbon steel // *Materials Characterization*. 2016. Vol. 118. P. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.05.003>
20. Zhang Zheng, Li Ruiwu, Ma Kexin, etc. Effect of medium temperature deformation on graphitization of 45 steel // *Journal of University of Science and Technology Liaoning*. 2018. Vol. 41. No. 5. P. 351–356.
12. Kiani-Rashid A.R., Bozchalooi G.I., Azzat-pour H.R. The influence of annealing temperature on the graphitisation of CK 45 steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 475, no. 1-2, pp. 822–826. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.024>
13. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., Zhu C., Jin Y.-C. Research and development of graphitized hypoeutectoid free cutting steel. *Iron and Steel (Peking)*. 2008, vol. 43, no. 8, pp. 73–76.
14. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., etc. Microstructure and properties of medium-carbon steel with graphite. *Materials for Mechanical Engineering*. 2008, vol. 32, no. 10, pp. 48–51.
15. Zhang Y.-J., Han J.-T., Wang Q.-L., Zhu C., Jin Y.-C. Graphitization process of medium-carbon steel. *Materials Science and Technology*. 2009, vol. 17, no. 6, pp. 750–753.
16. Zhang Y., Han J., Wang H. Graphitization kinetic of hypoeutectoid graphitized free cutting steel. *Applied Mechanics and Materials*. 2011, vol. 143-144, pp. 508–510. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.143-144.508>
17. Zhang Y.-J., Han J. Hot deformation resistance of graphitized free-cutting steel. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 33, no. 1, pp. 13–16. (In Chinese).
18. Yin Y.-Y., Fang F., Yan X., Zhu C.-M., Chen W., Luo G.-H., Guan J.-S. Microstructure and properties of environmental graphitized free-cutting steel. *Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2013, vol. 34, no. 4, pp. 133–137.
19. Gao J.X., Wei B.Q., Li D.D., He K. Nucleation and growth characteristics of graphite spheroids in bainite during graphitization annealing of a medium carbon steel. *Materials Characterization*. 2016, vol. 118, pp. 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.05.003>
20. Zhang Zheng, Li Ruiwu, Ma Kexin, etc. Effect of medium temperature deformation on graphitization of 45 steel. *Journal of University of Science and Technology Liaoning*. 2018, vol. 41, no. 5, pp. 351–356.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Чжан Юн-Цзюнь, PhD, доцент Института материаловедения и инженерии, Пекинский научно-технический университет
E-mail: zhangyj@mater.ustb.edu.cn

Zhang Yong-Jun, PhD, Assist. Prof. of School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing
E-mail: zhangyj@mater.ustb.edu.cn

Поступила в редакцию 12.03.2020
 После доработки 16.01.2021
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 12.03.2020
 Revised 16.01.2021
 Accepted 01.03.2021



Оригинальная статья

УДК 519.677

DOI 10.17073/0368-0797-2021-3-237-243



МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВОГО СПОСОБА ПОДАЧИ И ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ УСТАНОВКИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

В. И. Одинокоев, Э. А. Дмитриев, А. И. Евстигнеев, С. Ю. Александров

■ Комсомольский-на-Амуре государственный университет (Россия, 681013, Хабаровский край, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27)

Аннотация. Значительное влияние на стабильность процесса заполнения кристаллизатора установки непрерывной разливки стали (УНРС) жидким металлом оказывают конструктивно-технологические схемы и конструкции применяемых устройств, режимы и параметры заливки кристаллизатора расплавом. Все это связано с особенностями применяемых устройств и совершенствованием их конструкции. Высокие требования, предъявляемые к таким устройствам, определили необходимость создания новых конструкций устройств, предназначенных для сокращения затрат времени на подготовку к работе и обслуживание, повышение качества получаемых металлозаготовок. В научной литературе, в том числе и патентной, все больше публикуется статей и материалов по разработке новых и совершенствованию существующих способов подачи и перемешивания жидкого металла в кристаллизаторе УНРС и устройств для их осуществления. Экспериментальные исследования течения жидкого металла в кристаллизаторе УНРС являются продолжительным, сложным и трудоемким процессом. Поэтому все шире используется для этого математическое моделирование численными методами. Авторами предложена новая технология разливки жидкого металла в кристаллизатор и устройство для его осуществления за счет использования эффекта вращающегося в кристаллизаторе глухонного погружного стакана с эксцентричными выходными отверстиями. Целью настоящей работы является моделирование апробированным численным методом нового процесса заполнения прямоугольного кристаллизатора УНРС жидкой сталью и ее перемешивание. По разработанным численным схемам и алгоритмам составлена программа расчета. Приведен пример расчета разливки стали в кристаллизатор прямоугольного сечения, схемы потоков жидкого металла в сечении кристаллизатора.

Ключевые слова: моделирование, заполнение, жидкий металл, кристаллизатор, вращающийся погружной стакан, поле скоростей

Для цитирования: Одинокоев В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И., Александров С.Ю. Моделирование нового способа подачи и перемешивания жидкого металла в кристаллизаторе установки непрерывной разливки стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 237–243. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-237-243>

Original article

SIMULATION OF A NEW METHOD FOR SUPPLYING AND STIRRING LIQUID METAL IN A CCM MOLD

V. I. Odínokov, E. A. Dmitriev, A. I. Evstigneev, S. Yu. Aleksandrov

■ Komsomolsk-on-Amur State University (27 Lenina ave., Komsomolsk-on-Amur, Khabarovsk Territory 681013, Russian Federation)

Abstract. A significant influence on stability of the process of filling the CCM mold with liquid metal is exerted by the structural and technological schemes and designs of used devices, modes and parameters of filling the mold with the melt. All this is due to the features of the devices used and the improvement of their design. The high requirements for such devices have determined the need to create new devices designs to reduce the time spent on preparation for work and maintenance and to improve the quality of resulting metal billets. In scientific literature, including patents, more and more articles and materials are devoted to the development of new and improvement of the existing methods of supplying and stirring liquid metal in CCM and devices for their implementation. Experimental studies of liquid metal flow in CCM are a long, complex and laborious process. Therefore, mathematical modeling by numerical methods is increasingly used for this purpose. The authors have proposed a new technology for pouring liquid metal into a mold and a device for its implementation due to the use of effect of a deep-bottom submersible nozzle rotating in the mold with eccentric outlet holes. The purpose of this work is to simulate by proven numerical method a new process of filling a rectangular CCM mold with liquid steel and stirring it. Based on the developed numerical schemes and algorithms, a calculation program was compiled. The article describes an example of calculating the steel casting into a mold of rectangular cross-section and flow diagrams of liquid metal in it.

Keywords: modeling, filling, liquid metal, mold, rotating submerged nozzle, velocity field

For citation: Odínokov V.I., Dmitriev E.A., Evstigneev A. I., Aleksandrov S.Yu. Simulation of a new method for supplying and stirring liquid metal in a CCM mold. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 237–243. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-237-243>

ВВЕДЕНИЕ

Существует традиционный способ [1–5] создания условий для более равномерного омывания жидким металлом стенок кристаллизатора и получения однородной структуры по периметру заготовки, когда металл из промежуточного ковша поступает в кристаллизатор через окна глуходонного погружного стакана, расположенные друг относительно друга под углом 180°. Также предложен ряд новых способов выхода жидкого металла в кристаллизатор из погружного стакана. Это различные наклоны окон [6], их эксцентричное расположение [7], установка нескольких погружных стаканов [8], электромагнитное перемешивание жидкого металла в кристаллизаторе [9], выход металла на отражатель [10].

Другие новаторские решения и практические результаты по подаче жидкого металла в кристаллизатор установки непрерывной разливки стали (УНРС) и его перемешивание представлены в работах [11–24].

При этом для ряда способов подачи жидкого металла в кристаллизатор уже построены математические модели, позволяющие по движущемуся жидкому металлу в объеме кристаллизатора оценить эффективность того или иного устройства, с помощью которого осуществляется данный процесс [7, 8].

В представленной работе сделана попытка математически описать новый процесс заполнения жидким металлом и его перемешивание в кристаллизаторе УНРС.

ИНЖЕНЕРНАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Суть нового процесса состоит в следующем (рис. 1). Жидкий металл из ковша 1 через погружной прямооточный стакан 2 поступает в плавающий глуходонный стакан 3 квадратного поперечного сечения, откуда через эксцентриковые окна 4 выходит в кристаллизатор 5.

Выходящие из эксцентриковых окон струи жидкого металла создают вращательный момент, приводящий в движение (вращение) плавающий глуходонный стакан. Вследствие вращения глуходонного стакана струи жидкого металла будут создавать эффект перемешивания, который дополнительно усиливается от вращения квадратных граней.

Имеем квазистационарный процесс, повторяющийся при повороте квадратного стакана на 180° при кристаллизаторе прямоугольного сечения, и на 90° при кристаллизаторе квадратного поперечного сечения. Будем рассматривать процесс подачи металла в кристаллизатор прямоугольного поперечного сечения.

На рис. 2 отображена схема вращения стакана квадратного поперечного сечения в плоскости (x_2, x_3). Очевидно, что $cd = c'd' = cc' = dd' = d$. Возьмем произвольную точку b на стороне квадрата cd . При заданном направлении вращения квадрата со скоростью V имеем:

$$V_i = -V \sin \alpha; \sin \alpha = \frac{O'b}{r}; V = \frac{\pi r n}{30}; V_i = -\pi n \frac{x_2}{30}. \quad (1)$$

Здесь n – число оборотов (об/мин); $x_2 = O'b$.

Очевидно, формула (1) верна для поверхностей Γ_6 . Для поверхностей Γ_5 имеем:

$$V_i = \pi n \frac{x_3}{30}. \quad (2)$$

В течение поворота стакана на 180° процесс будет нестационарным. При этом из окон стакана в нижней его части выходит жидкий металл со скоростью V_m . Будем считать, что поперечные сечения окон равны. Процесс очень сложен даже при использовании численных методов.

Квадрат в горизонтальном сечении вращается вокруг центра O (см. рис. 2). При заданном направлении вращения одна половина грани квадрата $O's$ как бы выталкивает жидкий металл от себя наружу, а вторая половина грани $O'd$ втягивает металл в противоположном направлении. То же самое происходит и с другими гранями квадрата. В этом смысле, можно интерпретировать данный процесс как выход металла из участка грани $O's$ со скоростью V_i по формуле (1) и вход того же объема металла в участок грани $O'd$ также со скоростью по формуле (1). Аналогич-

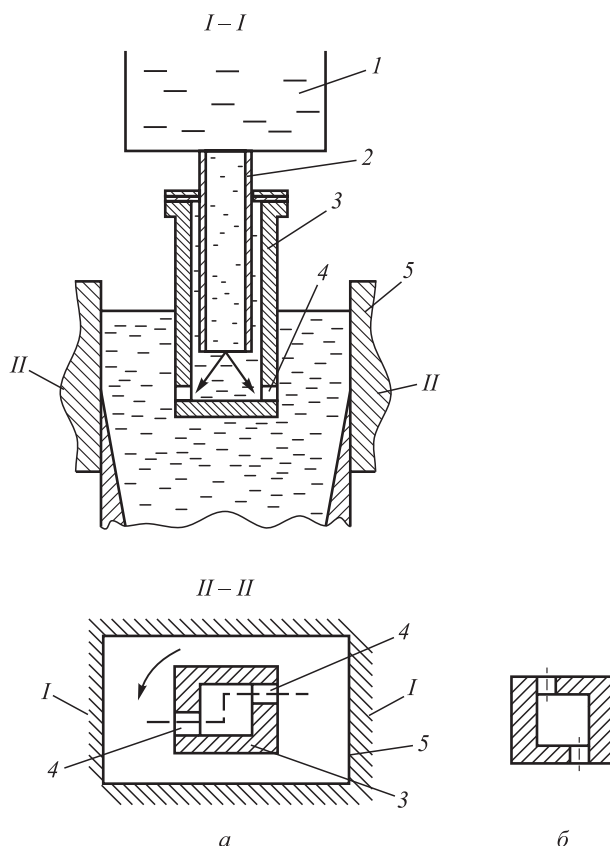


Рис. 1. Схема процесса разливки жидкого металла в кристаллизатор

Fig. 1 Scheme of the process of liquid metal casting into a mold

ную интерпретацию движения металла можно применить и к другим граням квадрата с использованием формул (1), (2).

Таким образом, будем считать погружной стакан квадратного поперечного сечения неподвижным, а через его грани втекает и вытекает металл со скоростями V_i согласно формулам (1), (2). Это не касается окон стакана, из которых жидкий металл поступает в кристаллизатор со скоростью V_m . При этом будем рассматривать два положения квадратного стакана, повернутых друг относительно друга на 90° (см. рис. 1).

Вычисленные потоки металла в этих двух положениях стакана дадут представление и о течении металла в кристаллизаторе, когда стакан повернется относительно первого положения (рис. 1, а) на 45° .

Такая идеализация позволяет рассматривать данный процесс как стационарный, что значительно облегчает его постановку и решение. Кроме того, не будем учитывать появляющуюся на гранях кристаллизатора корочку затвердевшего металла.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исходя из принятых допущений, рассмотрим стационарный процесс истекания жидкого металла из окон квадратного стакана в кристаллизатор прямоугольного поперечного сечения. При этом движение металла по нормали к граням стакана соответствует формулам (1), (2).

Среду (жидкий металл) будем считать несжимаемой. Исходя из сформулированных допущений, запишем систему дифференциальных уравнений в декартовой системе координат для течения ньютоновской вязкой несжимаемой жидкости:

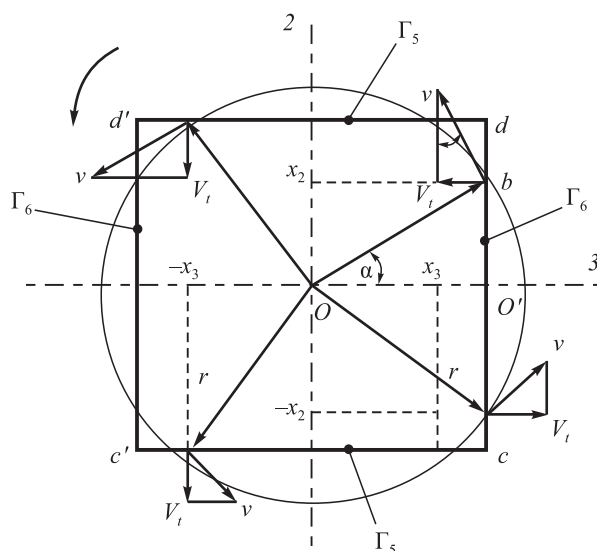


Рис. 2. Схема вращения погружного стакана

Fig. 2 Scheme of immersion nozzle rotation

$$\sigma_{ij,j} + F_i^* = I_i^*, I_i^* = \rho \left(\dot{v}_i + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right), F_2^* = F_3^* = 0; \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} - \sigma \delta_{ij} = 2\mu \xi_{ij}, \xi_{ij} = \frac{1}{2} (v_{i,j} + v_{j,i}), \quad i, j = 1, 2, 3; \quad (4)$$

$$v_{i,i} = 0, i = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Здесь σ – гидростатическое напряжение; μ – коэффициент вязкости ($\text{г}\cdot\text{с}/\text{см}^2$); v_i – проекции скоростей перемещений по координатным осям x_i ($i = 1, 2, 3$); ρ – плотность жидкого металла; F_i^* – проекция удельной объемной силы на координатные оси x_i ($i = 1, 2, 3$); σ_{ij} – компоненты тензора напряжений; ξ_{ij} – компоненты тензора скоростей деформаций; δ_{ij} – символ Кронекера. Для стационарного процесса:

$$\dot{v}_i = \frac{\partial v_i}{\partial \tau} = 0;$$

$$\dot{v}_i = \frac{\partial v_i}{\partial \tau} = 0.$$

Граничные условия задачи (рис. 3):

$$\begin{aligned} \sigma_{11}|_{\Gamma_2} &= p_1, (\sigma_{12} = \sigma_{13})|_{\Gamma_1} = 0, i = 1 \div 3; \\ (\sigma_{21} = \sigma_{23})|_{\Gamma_1} &= 0, i = 4, 6, 7, \\ \sigma_{31} &= \sigma_{32}|_{\Gamma_1} = 0, i = 5, 8; \\ v_3|_{\Gamma_6} &= V_r - \text{формула (2)}; \\ v_2|_{\Gamma_3} &= V_r - \text{формула (1)}; \\ v_1|_{\Gamma_1} &= v_u, v_1|_{\Gamma_3} = 0, v_2|_{\Gamma_7} = 0; \\ v_2|_{\Gamma_4} &= v_2^*, v_3|_{\Gamma_8} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь v_u – скорость вытягивания слитка (рис. 3); v_2^* – скорость выхода жидкого металла из окон погружного стакана (Γ_4).

Решение системы уравнений (3) – (5) при граничных условиях (6) осуществлялось численным методом [25], в соответствии с которым исследуемую область разбивают на элементы конечных размеров. Для каждого элемента записывалась в разностном виде система уравнений (3) – (5), которая решалась по описанной в работе [25] численной схеме с учетом программы [26]. Результат решения – поля скоростей потока металла в объеме кристаллизатора. Поля напряжений σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) так же определялись из решения задачи, но они оказались малозначимы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Для сравнения кинематики течения металла в кристаллизаторе задавались исходные параметры, что и в работах [7]. Геометрические размеры кристаллизатора:

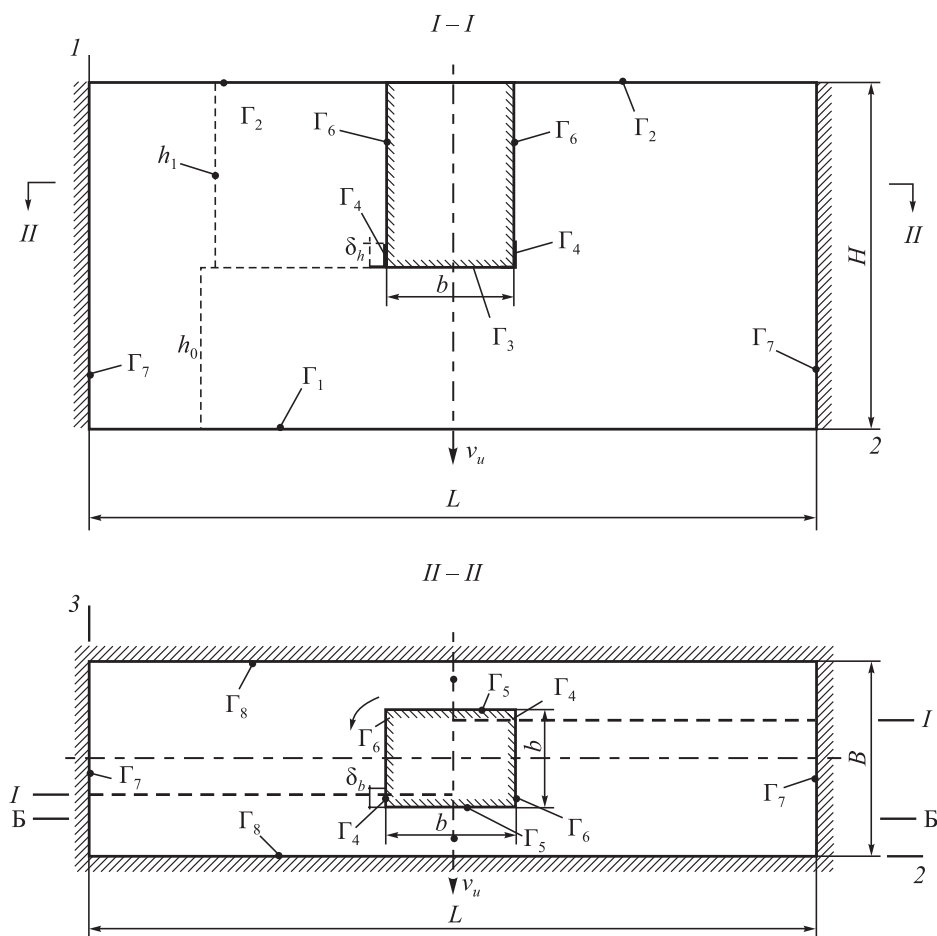


Рис. 3. Формализованная расчетная схема задачи процесса разливки металла в кристаллизатор

Fig. 3 Formalized design scheme of metal casting into a mold

$H = 100$ см; $B = 25$ см; $l = 200$ см; $h_1 = 20$ см; $b = 15$ см; $\delta_h = 8,5$ см; $\delta_B = 3$ см. Принималось $v_u = 1$ м/мин = $1,667$ см/с. Тогда для стационарного процесса определялось v^* из равенства секундных объемов:

$$v_u B l = 2 v^* \delta_n \delta_B; \Rightarrow v^* = \frac{v_u B l}{2 \delta_n \delta_B}.$$

Коэффициент вязкости стали μ в уравнениях (4) принимался: $\mu = 2,1 \cdot 10^{-4}$ кг·с/м² [27]. Число оборотов вращения $n = 10$ об/мин. На рис. 4, 5 представлены некоторые результаты решения задачи и приведены траектории течения металла в сечении Б–Б (см. рис. 3). Рассмотрены два положения погружного стакана (см. рис. 1). Наблюдаемые вихри концентрируются к центру стакана (см. рис. 1, а). При повороте на 90° траектории движения металла меняются, что способствует интенсивному перемешиванию кристаллизующегося металла. По сравнению со способом подачи, промоделированным в работе [7], вихревое движение металла охватывает весь объем кристаллизатора, а скорости потока течения металла превосходят скорости, полученные в работах [7].

Авторами на устройство подачи и перемешивания стали в кристаллизаторе УНРС получен патент [28].

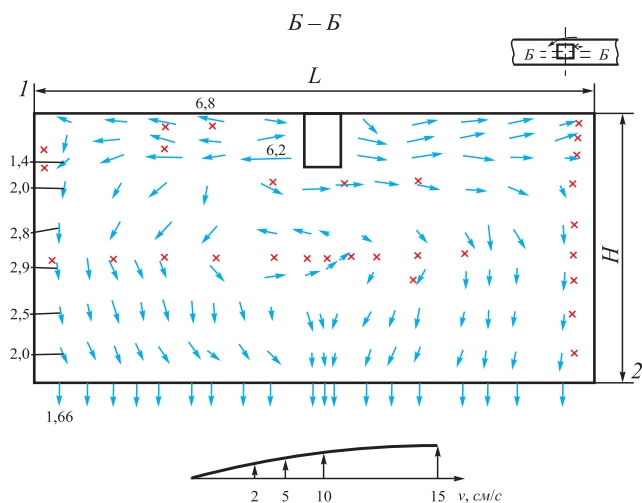


Рис. 4. Поле скоростей потоков течения металла в сечении Б–Б в зависимости от положения погружного стакана в исходном состоянии

Fig. 4 Velocity field of metal flow in section B–B, depending on position of the submerged nozzle in initial state

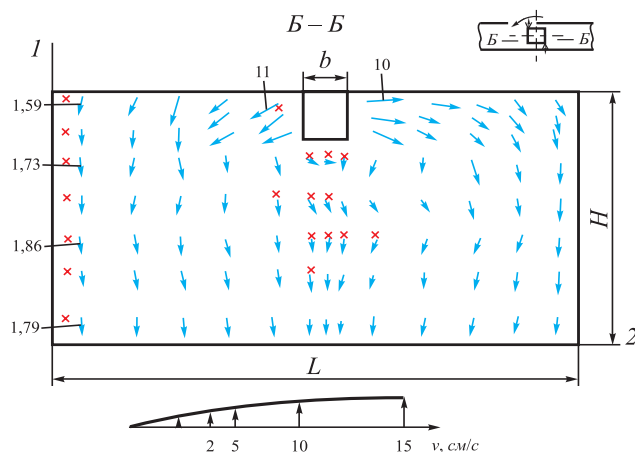


Рис. 5. Поле скоростей потоков течения металла в сечении Б–Б в зависимости от положения погружного стакана при его повороте

Fig. 5 Velocity field of metal flow in section Б–Б, depending on position of the submerged nozzle at its rotation

Выводы

Численно промоделирован сложный процесс подачи жидкого металла в кристаллизатор прямоугольного сечения из вращающегося погружного стакана.

Интенсивным перемешиванием охвачен весь объем жидкого металла в кристаллизаторе, о чем свидетельствуют направления и скорости многочисленных вихревых потоков.

Приведенные в работе потоки жидкого металла в объеме кристаллизатора указывают на эффективность предложенного технологического процесса заполнения кристаллизатора.

Для промышленного использования предложенной разработки понадобятся дополнительные конструктивные решения, связанные с обеспечением фиксации плавающего огнеупорного стакана относительно погружного стакана во время его смены в условиях серийной разливки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Дюдкин Д.А., Кисilenko В.В., Смирнов А.Н. Производство стали. Т. 4. Непрерывная разливка металла. М.: Теплотехник, 2009. 528 с.
2. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Metallurgiya, 1976. 552 с.
3. Акименко А.Д., Гирский В.Е., Гуськов А.И. Влияние способов подвода металла в кристаллизатор на формирование осевой зоны квадратного слитка // Сталь. 1973. № 5. С. 408–409.
4. Одинок В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И. Численное моделирование процесса заполнения металлом кристаллизатора УНРС // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 493–498. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-493-499>
5. Intern. Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. October 25–28, 1994. Nagoya, Japan: ISIJ, 1994. 580 p.
6. Разработка нового способа разливки слабовых заготовок на МЛНЗ / В.В. Стулов, В.А. Матысик, Т.В. Новиков, С.В. Щербakov, И.В. Чистяков, А.П. Плотноков. Владивосток: Дальнаука, 2008. 156 с.
7. Одинок В.И., Дмитриев Э.А., Евстигнеев А.И. Математическое моделирование процесса течения металла в кристаллизаторе при его подаче из погружного стакана с эксцентричными отверстиями // Известия вузов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 8. С. 606–612. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-8-606-612>
8. Куберский С.В., Семирягин С.О., Федоров О.В. Расчеты технологических и конструктивных параметров МЛНЗ: Учебное пособие. Алчевск: ДОНГУ, 2006. 146 с.
9. Смирнов А.А., Нисковских В.М., Куликов В.И. Исследование процесса электромагнитного перемешивания металла в слабовых МЛНЗ методом моделирования // Совершенствование конструкций, исследование и расчет машин непрерывного литья заготовок: Сборник научных трудов. М.: ВНИИМЕТМАШ, 1987. С. 85–90.
10. Одинок В.И., Евстигнеев А.И., Дмитриев Э.А. Численное моделирование процесса заполнения металла кристаллизатора с отражателем УНРС // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 747–755. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-747-755>
11. Ho K., Pehlke R. Modelling of steel solidification using the general finite difference method. 5th Int. Iron and Steel. Congr. Proc. 6th Process Technol. Conf. (Apr. 6–9, 1986). Warrendale. 1986. Vol. 6. P. 853–866.
1. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V., Smirnov A.P. *Steel Production. Vol. 4: Continuous Casting of Metal*. Moscow: Teplotekhnika, 528 p. (In Russ.).
2. Efimov V.A. *Casting and Crystallization of Steel*. Moscow: Metallurgiya, 1976, 552 p. (In Russ.).
3. Akimenko A.D., Girsii V.E., Gus'kov A.I. Influence of methods of metal supplying into a mold on axial zone formation in a square ingot. *Stal'*. 1973, no. 5, pp. 408–409. (In Russ.).
4. Odinov V.I., Dmitriev E.A., Evstigneev A.I. Numerical modeling of the process of filling the CCM mold with metal. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 493–498. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-493-499>
5. *Intern. Symposium on Electromagnetic Processing of Materials. October 25–28, 1994. Nagoya, Japan: ISIJ, 1994, 580 p.*
6. Stulov V.V., Matysik V.A., Novikov T.V., Shcherbakov S.V., Chistyakov I.V., Plotnikov A.P. *Development of a new method for casting slab billets in CCM*. Vladivostok: Dal'nauka, 2008, 156 p. (In Russ.).
7. Odinov V.I., Dmitriev E.A., Evstigneev A.I. Mathematical modeling of metal flow in crystallizer at its supply from submersible nozzle with eccentric holes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 8, pp. 606–612. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-8-606-612>
8. Kuberskii S.V., Semiryagin S.O., Fedorov O.V. *Calculations of CCM Technological and Design Parameters: Textbook*. Alchevsk: DONSTU, 2006, 146 p. (In Russ.).
9. Smirnov A.A., Niskovskikh V.M., Kulikov V.I. Investigation of electromagnetic metal mixing in slab CCM by modeling method. In: *Improvement of Design, Research and Calculation of Continuous Casting Machines: Proceedings*. Moscow: VNIIMETMAsh, 1987, pp. 85–90. (In Russ.).
10. Odinov V.I., Evstigneev A.I., Dmitriev E.A. Numerical modeling of metal filling in CCM mold completed with deflector. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 10, pp. 747–755. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-747-755>
11. Ho K., Pehlke R. Modeling of steel solidification using the general finite difference method. 5th Int. Iron and Steel. Congr. Proc. 6th Process Technol. Conf. (Apr. 6–9, 1986). Warrendale. 1986, vol. 6, pp. 853–866.

12. Kohn A., Morillon Y. Etude mathematique de la solidification des lingots en acier mi-dur // *Revue de Metallurgie*. 1966. Vol. 63. No. 10. P. 779–790.
13. Mizikar E. Mathematical heat transfer model for solidification of continuous cast steel slabs // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1747.
14. Szekely J., Stanek V. On heat transfer and liquid mixing in the continuous casting of steel // *Metallurgical Transactions*. 1970. Vol. 1. No. 1. P. 119.
15. Ozawa M., Okano S., Matsuno J. Influence des conditions du jet de coulée sur la formation de la peau solidifiée en lingotière de brames de coulée continue // *Tetsu-to-Hagane*. 1976. Vol. 62. No. 4. P. 86.
16. Larreq M., Sagues C., Wanin M. Vodele mathematique de la solidification en coulée continue tenant compte de la convection à l'interface solide-liquide // *Revue de Metallurgie*. 1978. Vol. 75. No. 6. P. 337–352.
17. Yuan Q., Shi T., Vanka S.P., Thomas B.G. Simulation of turbulent flow and particle transport in the continuous casting of steel // *Computational Modeling of Materials Minerals and Metals*. Warrendale, PA. 2002. P. 491–500.
18. Thomas B. G., Zhang L. Mathematical modeling of fluid flow in continuous casting // *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. No. 10. P. 1181–1193. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.41.1181>
19. Thomas B.G., Mika L.J., Najjar F.M. Simulation of fluid flow inside a continuous slab casting machine // *Metallurgical Transactions B*. 1990. Vol. 21. No. 2. P. 387–400. <http://doi.org/10.1007/BF02664206>
20. Нарцт Х.-П., Келлерер С., Штахельбергер К. и др. Новаторские решения и практические результаты технологии непрерывного литья слэбов // *Черные металлы*. 2003. № 11. С. 34–38.
21. Виммер Ф., Тене Х., Пекштайнер Л. Высокоскоростное литье мелкосортных заготовок на МНЛЗ с кристаллизатором «Дай-эмолд» // *Сталь*. 1999. № 6. С. 22–26.
22. Davidson P.A., Boysan F. The importance of secondary flow in the rotary electromagnetic stirring of steel during continuous casting // *Applied Scientific Research*. 1987. Vol. 44. No. 1–2. P. 241–259. <http://doi.org/10.1007/BF00412016>
23. Олер К., Оденталь Х.-Ю., Пфайфер Г., Леманович И. Цифровое моделирование процессов течения и затвердевания металла в МНЛЗ для литья тонких слэбов // *Черные металлы*. 2002. № 8. С. 22–30.
24. Айхингер А., Фрауэнхубер К., Хедль Х., Мервальд К. Новейшее оборудование для высокопроизводительной непрерывной разливки // *Сталь*. 2000. № 3. С. 25–28.
25. Математическое моделирование сложных технологических процессов / В.И. Одинокое, Б.Г. Каплунов, А.В. Песков, А.А. Бахов. М.: Наука, 2008. 176 с.
26. Одинокое В.И., Горнаков А.И. Математическое моделирование гидродинамики расплава в машине непрерывного литья заготовок: Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ N201261 № 201261228. Заявл. 30.03.2012; опублик. 22.05.2012.
27. Kim W.S., Chair T.S. A simplified phenomenological theory of viscosity for liquid metals // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2001. Vol. 22. No. 1. P. 43–45.
28. Пат. 2741611 РФ. Устройство для подачи и перемешивания стали в кристаллизаторе установки непрерывной разливки стали / В.И. Одинокое, Э.А. Дмитриев, А.И. Евстигнеев и др.; опублик. 27.01.2021. Бюлл. № 3.
12. Kohn A., Morillon Y. Etude mathematique de la solidification des lingots en acier mi-dur. *Revue de Metallurgie*. 1966, vol. 63, no. 10, pp. 779–790. (In Fr.).
13. Mizikar E. Mathematical heat transfer model for solidification of continuous cast steel slabs. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1967, vol. 239, no. 11, pp. 1747.
14. Szekely J., Stanek V. On heat transfer and liquid mixing in the continuous casting of steel. *Metallurgical Transactions*. 1970, vol. 1, no. 1, pp. 119.
15. Ozawa M., Okano S., Matsuno J. Influence des conditions du jet de coulée sur la formation de la peau solidifiée en lingotière de brames de coulée continue. *Tetsu-to-Hagane*. 1976, vol. 62, no. 4, pp. 86. (In Fr.).
16. Larreq M., Sagues C., Wanin M. Vodele mathematique de la solidification en coulée continue tenant compte de la solidification en l'interface solide-liquide. *Revue de Metallurgie*. 1978, vol. 75, no. 6, pp. 337–352. (In Fr.).
17. Yuan Q., Shi T., Vanka S.P., Thomas B.G. Simulation of turbulent flow and particle transport in the continuous casting of steel. *Computational Modeling of Materials Minerals and Metals*. Warrendale, PA, 2002, pp. 491–500.
18. Thomas B.G., Zhang L. Mathematical modeling of fluid flow in continuous casting. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 10, pp. 1181–1193. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.41.1181>
19. Thomas B.G., Mika L.J., Najjar F.M. Simulation of fluid flow inside a continuous slab casting machine. *Metallurgical Transactions B*. 1990, vol. 21, no. 2, pp. 387–400. <http://doi.org/10.1007/BF02664206>
20. Nartst Kh.-P., Kellerer S., Shtakhel'berger K., Merval'd K., Federshpil' K., Val' G. Innovative solutions and practical results of continuous slab casting technology. *Chernye metally*. 2003, no. 11, pp. 34–38. (In Russ.).
21. Vimmer F., Tene X., Pekshtainer L. High-speed casting of small-cell billets on continuous casting machine with "Diamould" mold. *Stal'*, 1999, no. 6, pp. 22–26. (In Russ.).
22. Davidson P.A., Boysan F. The importance of secondary flow in the rotary electromagnetic stirring of steel during continuous casting. *Applied Scientific Research*. 1987, vol. 44, no. 1-2, pp. 241–259. <http://doi.org/10.1007/BF00412016>
23. Oler K., Odental' Kh.-Yu., Pfaifer G., Lemanovich I. Digital modeling of the processes of metal flow and solidification in continuous casting machine for casting thin slabs. *Chernye metally*. 2002, no. 8, pp. 22–30. (In Russ.).
24. Aikhinger A., Frauenhuber K., Khedl' X., Merval'd K. State-of-the-art equipment for high-performance continuous casting. *Stal'*. 2000, no. 3, pp. 25–28.
25. Odiнокое V.I., Kaplunov B.G., Peskov A.V., Bakov A.V. *Mathematical Modeling of Complex Technological Processes*. Moscow: Nauka, 2008, 176 p. (In Russ.).
26. Odiнокое V.I., Gornakov A.I. *Mathematical modeling of melt hydrodynamics in a continuous casting machine*. Certificate of state registration of computer programs no. 201261228. Publ. 22.05.2012. (In Russ.).
27. Kim W.S., Chair T.S. A simplified phenomenological theory of viscosity for liquid metals. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2001, vol. 22, no. 1, pp. 43–45.
28. Odiнокое V.I., Dmitriev E.A., Evstigneev A.I., etc. *A device for supplying and mixing steel in CCM mold*. Patent RF 2741611. *Byulleten' izobretenii*. 2021, no. 3. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Валерий Иванович Одинокоев, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Управления научно-исследовательской деятельностью, Комсомольский-на-Амуре государственный университет
E-mail: 79122718858@yandex.ru

Эдуард Анатольевич Дмитриев, д.т.н., доцент, ректор, Комсомольский-на-Амуре государственный университет
E-mail: rector@knastu.ru

Алексей Иванович Евстигнеев, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Управления научно-исследовательской деятельностью, Комсомольский-на-Амуре государственный университет
E-mail: diss@knastu.ru

Сергей Юрьевич Александров, старший преподаватель, Комсомольский-на-Амуре государственный университет
E-mail: sandrov@mail.ru

Valerii I. Odinson, Dr. Sci. (Eng.), Prof. – Consultant, Chief Researcher of the Department of Research Activities, Komsomolsk-on-Amur State University
E-mail: 79122718858@yandex.ru

Eduard A. Dmitriev, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Rector, Komsomolsk-on-Amur State University
E-mail: rector@knastu.ru

Aleksei I. Evstigneev, Dr. Sci. (Eng.), Dr. Sci. (Eng.), Prof.-Consultant, Chief Researcher of the Department of Research Activities, Komsomolsk-on-Amur State University
E-mail: diss@knastu.ru

Sergei Yu. Aleksandrov, Senior Lecturer, Komsomolsk-on-Amur State University
E-mail: sandrov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2020
 После доработки 07.12.2020
 Принята к публикации 01.03.2021

Received 02.11.2020
 Revised 07.12.2020
 Accepted 01.03.2021

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 30.03.2021. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75. Заказ 12439. Цена свободная.

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

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

ON ADEQUACY OF PARAMETERS OF STRIP CROSS-SECTION PROFILE. PART 2. LOCAL THICKENINGS AND THINNINGS

FLUORAMMONIUM METHOD OF TITANIUM SLAG PROCESSING

TECHNOLOGICAL PARAMETERS DETERMINING THE SINTERING PROCESS INTENSITY

WASTELESS PROCESSING OF LADLE FURNACE AND ELECTRIC ARC FURNACE SLAG

THERMODYNAMICS OF NITROGEN SOLUTIONS IN LIQUID NICKEL

THERMODYNAMIC SIMULATION OF IRON AND NICKEL REDUCTION FROM OXIDE MELTS

CHEMICAL REACTIONS DURING IRON REDUCTION FROM OXIDES IN CARBON MONOXIDE ENVIRONMENT

HIGH-ENTROPY ALLOYS AND THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION AND STRUCTURAL-PHASE STATE DECREASING CORROSION RESISTANCE OF PARTS FROM 18Cr-10Ni STEEL

EBSD ANALYSIS OF GRAPHITIZED STEEL MICROSTRUCTURE AFTER COMPRESSION DEFORMATION AT ROOM TEMPERATURE

SIMULATION OF A NEW METHOD FOR SUPPLYING AND STIRRING LIQUID METAL IN A CCM MOLD