

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64 Номер 10 2021



• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

О возможности использования шлака силикомарганца и ковшевого электросталеплавильного шлака при изготовлении сварочных флюсов

Исследования закономерностей течения металла и трансформации дефектов при прокатке в черновых клетях универсального рельсобалочного стана

• РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Исследование процесса восстановления железа из концентратов гидрометаллургического обогащения

• ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХ

Оценка качества стальных трехслойных биметаллических полос при получении на установке непрерывного литья и деформации



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 64, Номер 10, 2021

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 64, Number 10, 2021

Scientific and Technical Journal
Published since January 1958. Issued monthly

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

www.fermet.misis.ru

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

Варианты названия:

Известия вузов. Черная металлургия
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Учредители:



Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС)



Сибирский государственный индустриальный университет

Главный редактор:

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

Заместитель главного редактора:

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

Адреса редакций:

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

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

Редакционная коллегия:

Алешин Н.П., д.т.н., профессор, академик РАН, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Астахов М.В., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Ашихмин Г.В., д.т.н., профессор, ОАО «Ин-т Цветметобработка», г. Москва

Байсанов С.О., д.т.н., профессор, ХМИ им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан

Белов В.Д., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Бродов А.А., к.экон.н., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва

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

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

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

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

Громов В.Е., д.ф.-м.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

Дмитриев А.Н., д.т.н., академик, профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург

Дуб А.В., д.т.н., профессор, ЗАО «Наука и инновации», г. Москва

Жучков В.И., д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург

Зингер Р.Ф., д.т.н., профессор, Институт Фридриха-Александра, Германия

Зиниград М., д.т.н., профессор, Институт Ариэля, Израиль

Золотухин В.И., д.т.н., профессор, ТулГУ, г. Тула

Колмаков А.Г., д.т.н., чл.-корр. РАН, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Колокольцев В.М., д.т.н., профессор, МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск

Костина М.В., д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Косырев К.Л., д.т.н., профессор, АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва

Курганова Ю.А., д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Курносов В.В., к.ф.-м.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Линн Х., ООО «Линн Хай Терм», Германия

Лысак В.И., д.т.н., профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград

Мешалкин В.П., д.т.н., профессор, академик РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Мулюков Р.Р., д.ф.м.-н., профессор, чл.-корр. ФГБУН ИПСМ РАН, г. Уфа

Мышляев Л.П., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

Никулин С.А., д.т.н., профессор, чл.-корр. РАЕН, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Нурумалиев А.Х., д.т.н., профессор, КГИУ, г. Караганда, Республика Казахстан

Островский О.И., д.т.н., профессор, Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия

Пиетрелли Лорис, д.т.н., Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергетике и устойчивому экономическому развитию, Рим, Италия

Подгородецкий Г.С., к.т.н., доцент, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

Рудской А.И., д.т.н., профессор, СПбПУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург

Сивак Б.А., к.т.н., профессор, АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва

Симомян Л.М., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

Смирнов Л.А., д.т.н., профессор, академик, РАН ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург

Солодов С.В., к.т.н., НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

Танг Гуоци, Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай

Темлянец М.В., д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк

Филонов М.Р., д.т.н., профессор, НИТУ «МИСиС», г. Москва

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

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

Шпайдель М.О., д.ест.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, г. Москва

По решению ВАК журнал «Известия вузов. Черная металлургия» входит в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук».

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

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



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

www.fermet.misis.ru

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

Alternative title:

Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya
Izvestiya. Ferrous Metallurgy

Founders:



National University of Science
and Technology "MISIS"



Siberian State Industrial University

Editor-in-Chief:

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

Deputy Editor-in-Chief:

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

Editorial Addresses:

4 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation
National University of Science and Technology "MISIS"
Tel.: +7 (495) 638-44-11
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sis.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. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow

Radik R. Mulyukov, Dr. Sci. (Phys.-Chem.), Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa

Leonid P. Myshlyayev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

Sergei A. Nikulin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of RANS, NUST "MISIS", Moscow

Asylbek Kh. Nurumgaliev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Karaganda State Industrial University, Karaganda, Republic of Kazakhstan

Oleg I. Ostrovski, Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of New South Wales, Sidney, Australia

Loris Pietrelli, Dr., Scientist, Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Rome, Italy

Gennadii S. Podgorodetskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., NUST "MISIS", Moscow

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

- Козырев Н.А., Михно А.Р., Усольцев А.А., Крюков Р.Е., Симачев А.С. О возможности использования шлака силикомарганца и ковшевого электросталеплавильного шлака при изготовлении сварочных флюсов 706
- Уманский А.А., Юрьев А.Б., Думова Л.В. Исследования закономерностей течения металла и трансформации дефектов при прокатке в черновых клетях универсального рельсобалочного стана 712
- Ефремов Д.Б., Герасимова А.А. Получение магнитов из материала системы Fe–Cr–Co методами селективного лазерного спекания 721

РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ
В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Ходосов И.Е. Исследование процесса восстановления железа из концентратов гидрometаллургического обогащения 728

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Иванов И.В., Эмурлаев К.И., Руктуев А.А., Тюрин А.Г., Батаев И.А. Структура высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi после деформации по схеме одноосного сжатия и термической обработки 736
- Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов 747

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ
ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ
И МАТЕРИАЛАХ

- Лехов О.С., Шевелев М.М. Оценка качества стальных трехслойных биметаллических полос при получении на установке непрерывного литья и деформации 755

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Косдаулетов Н., Мухамбетгалиев Е.К., Рошин В.Е. Разделение компонентов железомарганцевой руды бесконтактным и контактными карботермическим восстановлением 761

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Kozyrev N.A., Mikhno A.R., Usol'tsev A.A., Kryukov R.E., Simachev A.S. On possibility of using silicomanganese slag and ladle electric steelmaking slag in manufacture of welding fluxes 706
- Umanskii A.A., Yur'ev A.B., Dumova L.V. Regularities of metal flow and defects transformation during rolling in roughing stands of a universal rail and structural mill ... 712
- Efremov D.B., Gerasimova A.A. Production of magnets from the material of Fe – Cr – Co system by selective laser sintering 721

RESOURCE SAVING
IN FERROUS METALLURGY

- Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A., Khodosov I.E. Iron reduction from concentrates of hydrometallurgical dressing 728

MATERIAL SCIENCE

- Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Ruktuev A.A., Tyurin A.G., Bataev I.A. Structure of AlCoCrFeNi high-entropy alloy after uniaxial compression and heat treatment 736
- Gromov V.E., Shlyarova Yu.A., Kononov S.V., Vorob'ev S.V., Peregudov O.A. Application of high-entropy alloys 747

INNOVATIONS IN METALLURGICAL
INDUSTRIAL AND LABORATORY
EQUIPMENT, TECHNOLOGIES
AND MATERIALS

- Lekhov O.S., Shevelev M.M. Evaluation of the quality of three-layer steel bimetallic strips obtained on a unit of continuous casting and deformation 755

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Kosdauletov N., Mukhambetgaliev E.K., Roshchin V.E. Separation of ferromanganese ore components by non-contact and contact carbothermic reduction 761

Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия 768

Памяти Глебова Александра Георгиевича 778

Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid iron at presence of aluminum 768

In memory of Glebov Aleksander Georgievich 778

*Оригинальная статья*

УДК 621.791:624

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-706-711



О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКА СИЛИКОМАРГАНЦА И КОВШЕВОГО ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ

Н. А. Козырев, А. Р. Михно, А. А. Усольцев,
Р. Е. Крюков, А. С. Симачев

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

Аннотация. Анализ существующих тенденций развития технологий производства сварочных и наплавочных флюсов показал, что одним из активно развиваемых направлений является производство флюсов с использованием техногенных отходов (в том числе металлургических) в качестве компонентов исходной шихты. Это связано с тем, что в шлаковых отходах металлургического производства содержится большое количество марганца и кремния, которые в свою очередь являются основой в сварочных флюсах. При проведении лабораторных исследований с использованием оборудования научно-производственного центра «Сварочные процессы и технологии» по наплавке стальных образцов использовали флюс-добавку, полученную путем смешивания ковшевого электросталеплавильного шлака фракции менее 0,2 мм с жидким натриевым стеклом в количестве 62 и 38 %. Полученную флюс-добавку смешивали со шлаком производства силикомарганца фракции 0,45 – 2,50 мм в различных соотношениях. Исследования химического состава наплавленного слоя металла, проведенные спектральным методом, и металлографические исследования наплавленного слоя позволили выявить тенденцию к увеличению содержания серы и повышению загрязненности неметаллическими включениями в наплавленном слое при увеличении количества флюс-добавки в шихте более 20 %. По результатам визуального контроля качества макроструктуры наплавленного слоя установлено отсутствие дефектов при содержании флюс-добавки до 30 %.

Ключевые слова: наплавка, сварочные флюсы, техногенные отходы, шлак силикомарганца, ковшевой электросталеплавильный шлак, микроструктура, неметаллические включения

Финансирование: Работа выполнена в СибГИУ с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Материаловедение».

Для цитирования: Козырев Н.А., Михно А.Р., Усольцев А.А., Крюков Р.Е., Симачев А.С. О возможности использования шлака силикомарганца и ковшевого электросталеплавильного шлака при изготовлении сварочных флюсов // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 706–711. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-706-711>

Original article

ON POSSIBILITY OF USING SILICOMANGANESE SLAG AND LADLE ELECTRIC STEELMAKING SLAG IN MANUFACTURE OF WELDING FLUXES

N. A. Kozyrev, A. R. Mikhno, A. A. Usol'tsev,
R. E. Kryukov, A. S. Simachev

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

Abstract. Analysis of the existing trends in development of technologies for production of welding and surfacing fluxes showed that one of the actively developing areas is the production of fluxes using man-made waste (including metallurgical one) as components of the initial charge. This is due to the fact that the slag waste of metallurgical production contains a large amount of manganese and silicon, which in turn are the basis in welding fluxes. Within the framework of this direction development, the article describes principal possibility and efficiency of using materials based on ladle electric steelmaking slag from JSC “EVRAZ United West Siberian Metallurgical Combine” and slag produced by silicomanganese from LLC “West Siberian Electrometallurgical Plant” in the charge for production of fluxes used in the surfacing of rolling rolls. All the laboratory tests were made using the equipment of the scientific and production center “Welding Processes and Technologies”. For surfacing steel samples, the authors used a flux additive obtained by mixing ladle electric steelmaking slag of a fraction less than 0.2 mm with liquid sodium glass in a ratio of 62 and 38 %. The resulting

flux additive was mixed with slag from the production of silicomanganese of a fraction of 0.45 – 2.50 mm in various ratios. Studies of the chemical composition (by the spectral method) and metallographic studies of the deposited layer revealed a tendency to an increase in sulfur content and in contamination with non-metallic inclusions in it with an increase in content of the flux additive in the charge of more than 20 %. According to the results of visual quality control of the deposited layer macrostructure, the absence of defects was established with a flux additive content of up to 30 %.

Keywords: surfacing, welding fluxes, technogenic waste, silicomanganese slag, ladle electric steelmaking slag, microstructure, non-metallic inclusions

Funding: The work was performed at SibSIU using the equipment of the Center for Collective Use “Materials Science”.

For citation: Kozyrev N.A., Mikhno A.R., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Simachev A.S. On possibility of using silicomanganese slag and ladle electric steelmaking slag in manufacture of welding fluxes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 706–711. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-706-711>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из активно развиваемых направлений в металлургической и смежных отраслях промышленности является производство продукции с использованием техногенных отходов в качестве компонентов исходной шихты [1 – 4]. Это, с одной стороны, обусловлено высоким содержанием в таких отходах ценных компонентов, что значительно снижает себестоимость производства готовой продукции, с другой стороны, немаловажным является и экологический аспект утилизации отходов [5 – 10].

Указанная тенденция по добавке металлургических отходов в шихту для производства готовой продукции характерна и для технологии производства сварочных флюсов, используемых для наплавки прокатных валков [11 – 12]. Для таких флюсов характерно повышенное содержание основных оксидов при низкой концентрации оксида углерода CO [13 – 15]. К текущему моменту имеются положительные результаты применения новых флюс-добавок и металлургических отходов в виде шлаков и шламов [16 – 18], в том числе шлака производства силикомарганца [19, 20] в качестве шихтовых материалов для производства флюсов, применяемых при наплавке прокатных валков.

В настоящей работе приводятся результаты использования флюс-добавки, изготовленной с применением ковшевых электросталеплавильных шлаков и шлака производства силикомарганца в качестве шихты для производства сварочных флюсов, предназначенных для наплавки прокатных валков.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изготовление флюс-добавки проводили следующим образом: ковшевой электросталеплавильный шлак фракции менее 0,2 мм смешивали с жидким стеклом в количестве 62 и 38 %, выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре с последующей сушкой в печи для прокаливании флюса при температуре 350 – 400 °С. Далее смесь охлаждали, дробили и просеивали с выделением фракции 0,45 – 2,50 мм. Использовали ковшевой шлак электросталеплавильного цеха АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», полученный при производстве рельсовой

стали. Химический состав ковшевого шлака следующий, % (по массе): 1,31 FeO; 0,22 MnO; 36,19 CaO; 36,26 SiO₂; 6,17 Al₂O₃; 11,30 MgO; 0,28 Na₂O; 3,34 F; менее 0,12 C; 1,26 S; 0,02 P. Химический состав полученной флюс-добавки, % (по массе): 0,84 FeO; 0,06 MnO; 35,47 CaO; 4,71 Al₂O₃; 5,01 MgO; 1,92 Na₂O; 0,11 K₂O; 0,98 S; 0,013 P; 0,04 Cr₂O₃; 0,33 TiO. Флюс-добавку смешивали со шлаком производства силикомарганца фракции 0,45 – 2,50 мм в различных соотношениях (табл. 1). Использовали шлак производства силикомарганца ООО «Западно-Сибирский электросталеплавильный завод» следующего химического состава, % (по массе): 6,91 – 9,62 Al₂O₃; 22,85 – 31,70 CaO; 46,46 – 48,16 SiO₂; 0,27 – 0,81 FeO; 6,48 – 7,92 MgO; 8,01 – 8,43 MnO; 0,28 – 0,76 F; 0,26 – 0,36 Na₂O; до 0,62 K₂O; 0,15 – 0,17 S; 0,01 P.

Лабораторные эксперименты по изучению возможности использования различных составов сварочных флюсов проводили на сварочном тракторе ASAW-1250 при следующем режиме: сила тока 680 А, напряжение 28 В, скорость наплавки 28 см/мин. Наплавку под слоем флюса проводили на образцах сечением 300×150 мм толщиной 20 мм, изготовленных из листовой стали марки 09Г2С с использованием стальной омедненной проволоки марки Св-08ГА диам. 4 мм.

Химические составы флюсов, шлаковых корок и металла сварных швов определяли с использованием по-

Т а б л и ц а 1

Содержание шлака силикомарганца и флюс-добавки

Table 1. Content of silicomanganese slag and flux additives

Образец	Содержание, % (по массе)	
	шлак силикомарганца (SiMn)	флюс-добавка
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	80	20
5	70	30
6	50	50

следовательного рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра Shimadzu XRF-1800.

Исследования качества металла наплавленного слоя проводили с использованием оптического металлографического микроскопа OLYMPUS GX-51, оснащенного цифровой металлографической камерой и предназначенного для получения в отраженном свете светлопольных изображений микроструктуры, а также изображений в поляризованном свете. Полуколичественный

анализ неметаллических включений проводили на микрошлифах без травления (увеличение 100) в соответствии с ГОСТ 1778 – 70.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав флюсов, шлаковых корок и металла сварных швов приведены в табл. 2 – 4. Полученные данные свидетельствуют, что ввод флюс-добавки

Т а б л и ц а 2

Химический состав флюса

Table 2. Chemical composition of the flux

Образец	Содержание, % (по массе)													
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	Cr ₂ O ₃	F	TiO ₂
1	0,50	7,97	31,34	46,09	6,61	5,74	0,40	0,010	0,33	0,011	0,004	0,050	0,45	0,07
2	0,38	7,59	32,71	45,04	6,60	4,34	1,07	0,081	0,28	0,012	0,003	0,031	0,77	0,10
3	0,42	7,28	33,12	45,10	6,33	4,52	1,40	0,082	0,32	0,011	0,003	0,029	0,87	0,11
4	0,42	6,90	32,06	46,20	6,85	4,03	1,40	0,082	0,34	0,011	0,003	0,024	0,89	0,11
5	0,57	4,62	34,03	43,80	5,09	4,58	3,28	0,140	0,54	0,012	0,004	0,036	1,63	0,17
6	0,74	2,58	35,64	43,33	5,19	4,92	3,99	0,170	0,73	0,013	0,005	0,041	1,99	0,21

Т а б л и ц а 3

Химический состав шлаковых корок

Table 3. Chemical composition of the slag crusts

Образец	Содержание, % (по массе)													
	FeO	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	ZnO	Cr ₂ O ₃	F	TiO ₂
1	1,69	7,78	32,35	42,50	6,59	5,55	0,30	0,010	0,21	0,011	0,012	0,040	0,37	0,070
2	1,54	7,61	32,42	44,28	7,87	4,28	0,59	0,001	0,16	0,011	0,003	0,033	0,53	0,094
3	1,62	7,04	32,47	43,39	6,63	4,24	0,89	0,081	0,20	0,011	0,004	0,033	0,68	0,110
4	1,78	6,36	33,10	43,13	7,23	4,38	1,19	0,088	0,23	0,012	0,004	0,034	0,83	0,120
5	1,69	5,34	33,28	44,55	6,05	4,64	2,05	0,110	0,33	0,011	0,005	0,032	1,24	0,150
6	1,66	3,90	34,48	44,61	5,59	4,87	2,78	0,140	0,46	0,012	0,005	0,036	1,66	0,170

Т а б л и ц а 4

Химический состав наплавленного металла

Table 4. Chemical composition of the deposited metal

Образец	Содержание, % (по массе)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti	V	Mo	Al	Nb	S	P
1	0,07	0,43	1,16	0,05	0,11	0,14	–	0,007	0,021	–	0,003	0,019	0,012
2	0,04	0,44	1,30	0,04	0,08	0,13	0,001	0,002	0,010	0,002	0,010	0,019	0,012
3	0,04	0,42	1,30	0,04	0,09	0,13	0,001	0,003	0,010	–	0,010	0,024	0,011
4	0,04	0,41	1,22	0,04	0,09	0,13	–	0,001	0,010	–	0,110	0,031	0,010
5	0,04	0,38	1,25	0,04	0,08	0,13	–	0,002	0,010	–	0,011	0,033	0,009
6	0,04	0,35	1,22	0,04	0,09	0,12	–	–	0,010	–	0,011	0,036	0,008

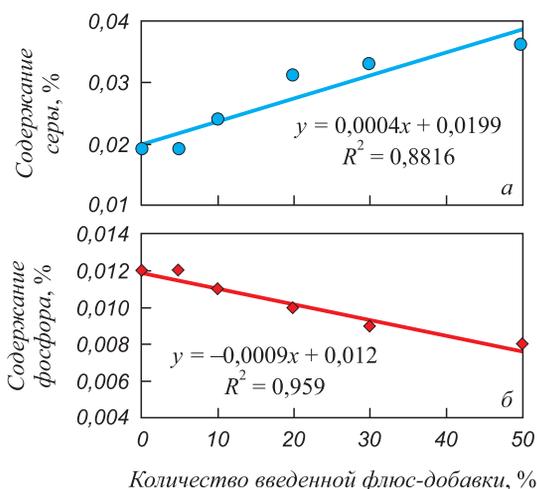


Рис. 1. Влияние количества введенной добавки в наплавленном слое на концентрацию серы (а) и фосфора (б)

Fig. 1. Effect of the introduced additive amount in the deposited layer on concentration of sulfur (a) and phosphorus (b)

увеличивает содержание серы и снижает содержание фосфора в наплавленном слое (рис. 1).

По результатам визуального контроля качества макроструктуры наплавленного слоя установлено отсутствие дефектов при содержании флюс-добавки до 30 %.

Неметаллические включения в зоне наплавленного материала показаны на рис. 2. Результаты анализа загрязненности неметаллическими включениями приведены в табл. 5. При увеличении количества флюс-добавки в шихте более 20 % имеется тенденция к росту количества неметаллических включений.

Неметаллические включения в зоне сварных швов

Table 5. Non-metallic inclusions in the area of weld joints

Образец	Неметаллические включения, балл	
	силикаты недеформирующиеся	оксиды точечные
1	1б, 2б	1а
2	2б, 1б	2а, 1а
3	1б, 2б	1а, 2а
4	1б, редко 2б	1а
5	1б, редко 2б	1а
6	2б, 3б, редко 4б	1а, 2а

Выводы

Применение техногенных отходов в виде флюс-добавки на основе ковшевого электросталеплавильного шлака и шлака производства силикомарганца в качестве шихты для получения наплавочного флюса. Полученные данные свидетельствуют об увеличении содержания серы в наплавленном слое, повышении загрязненности неметаллическими включениями наплавленного слоя при увеличении количества флюс-добавки в шихте более 20 %.

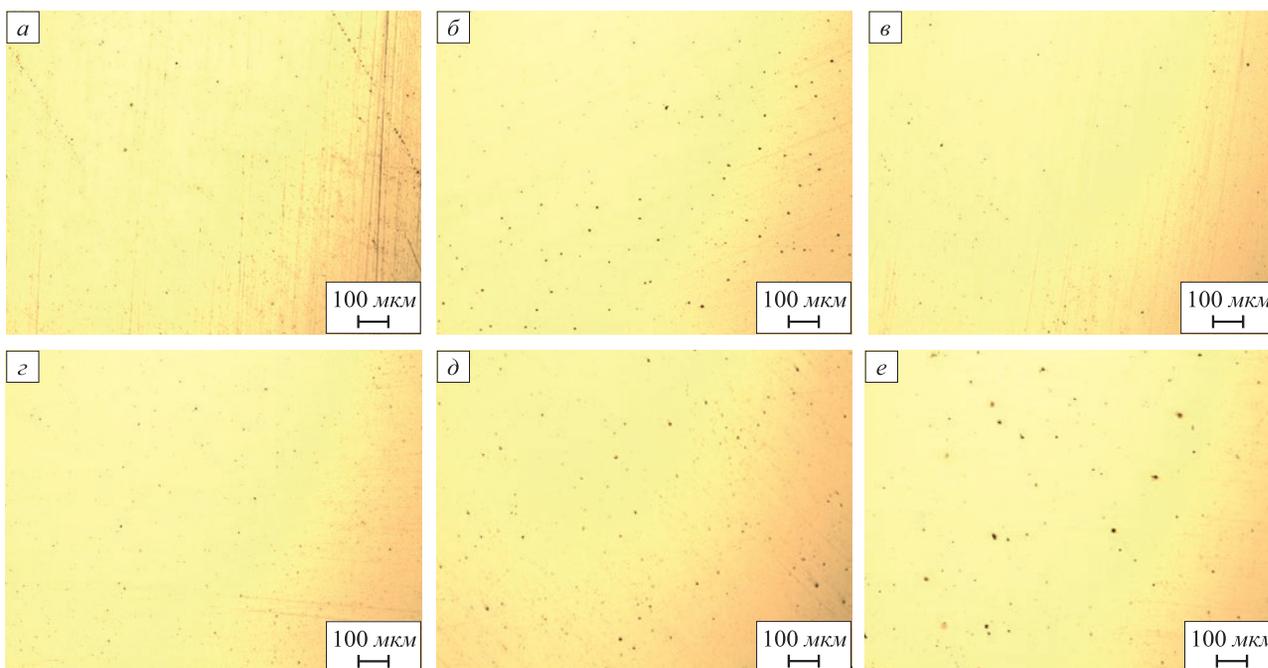


Рис. 2. Неметаллические включения в зоне наплавленных образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е)

Fig. 2. Non-metallic inclusions in zone of the deposited samples 1 (a), 2 (b), 3 (v), 4 (z), 5 (d), 6 (e)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Golovko V.V., Potapov N.N. Special features of agglomerated (ceramic) fluxes in welding // *Welding International*. 2011. Vol. 25. No. 11. P. 889–893. <https://doi.org/10.1080/09507116.2011.581431>
- Игнатова А.М., Наумов С.В., Игнатов М.Н., Пушкин С.А., Суслев С.Б. Оценка пригодности и доступности базальтоидных и габброидных комплексов Западного Урала (Пермский край) для производства сварочных материалов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. № 4. С. 104–116.
- Naumov S.V., Artemov A.O., Ignatov M.N., Belousov K.I. Special features of fused welding flux granular forming in carbon steel surfacing during plasma granulation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 510. Article 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/510/1/012013>
- Naumov S.V., Ignatov M.N., Ignatova A.M., Artemov A.O. Development of slag base for welding fluxes from man-made mineral formations of Ural Mining and Smelting Companies // *Key Engineering Materials*. 2017. Vol. 743. P. 406–410. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.743.406>
- Корниенко Е.Е., Игнатов М.Н., Игнатова А.М. и др. Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100–1000 °С // *Обработка металлов*. 2012. № 3 (56). С. 116–119.
- Crespo A.C., Puchol R.Q., González L.R., Gómez Pérez C.R., Castellanos G., Cedré E.D., Ortíz T. Study of the relationship between the composition of a fused flux and its structure and properties // *Welding International*. 2009. Vol. 23. No. 2. P. 120–131. <https://doi.org/10.1080/09507110802349668>
- Puchol R.Q., Blanco J.R., Gonzalez L.P., Hernández G.C., Perez C.R.G. The influence of the air occluded in the deposition layer of flux during automatic welding: A technological aspect to consider in the quality of the bead // *Welding International*. 2009. Vol. 23. No. 2. P. 132–140. <https://doi.org/10.1080/09507110802349676>
- Crespo A.C., Puchol R.Q., Gonzalez L.P., Sanchez L.G., Gomez Perez C.R., Cedre E.D., Mendez T.O., Pozol J.A. Obtaining a submerged arc welding flux of the MnO–SiO₂–CaO–Al₂O₃–CaF₂ system by fusion // *Welding International*. 2007. Vol. 21. No. 7. P. 502–511. <https://doi.org/10.1080/0950711070159746>
- Volobuev Yu.S., Volobuev O.S., Parkhomenko A.G., Dobrozhe-la E.I., Klimenchuk O.S. Using a new general-purpose ceramic flux SFM-101 in welding of beams // *Welding International*. 2012. Vol. 26. No. 8. P. 649–653. <https://doi.org/10.1080/09507116.2011.653147>
- Volobuev Yu.S., Surkov A.V., Volobuev O.S., Kipiani P.N., Shes-tov D.V., Pavlov N.V., Savchenko A.I. The development and properties of a new ceramic flux used for reconditioning rolling stock components // *Welding International*. 2010. Vol. 24. No. 4. P. 298–300. <https://doi.org/10.1080/09507110903320006>
- Makienko V.M., Atenyaev A.V., Belous T.V. Development of welding fluxes for hardfacing based on mineral raw materials of the Far Eastern Region of Russia // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. Vol. 12. No. 2. P. 558–569. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020350>
- Park J.Y., Chang W.S., Sohn I. Effect of MnO to hydrogen dissolution in CaF₂–CaO–SiO₂ based welding type fluxes // *Science and Technology of Welding & Joining*. 2012. Vol. 17. No. 2. P. 134–140. <https://doi.org/10.1179/1362171811Y.0000000084>
- Kim J.B., Sohn I. Influence of TiO₂/SiO₂ and MnO on the viscosity and structure in the TiO₂–MnO–SiO₂ welding flux system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. Vol. 379. P. 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.010>
- Титаренко В.И., Голякевич А.А., Орлов Л.Н., Мосыпан В.В., Бабенко М.А. и др. Восстановительная наплавка валков прокатных станов порошковой проволокой // *Сварочное производство*. 2013. № 7. С. 29–32.
- Golovko V.V., Potapov N.N. Special features of agglomerated (ceramic) fluxes in welding. *Welding International*. 2011, vol. 25, no. 11, pp. 889–893. <https://doi.org/10.1080/09507116.2011.581431>
- Ignatova A.M., Naumov S.V., Ignatov M.N., Pushkin S.A., Suslov S.B. Suitability and availability of basaltoid and gabbroid complexes of the Western Urals (Perm Territory) for the production of welding materials. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2010, vol. 12, no. 4, pp. 104–116. (In Russ.).
- Naumov S.V., Artemov A.O., Ignatov M.N., Belousov K.I. Special features of fused welding flux granular forming in carbon steel surfacing during plasma granulation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, vol. 510, article 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/510/1/012013>
- Naumov S.V., Ignatov M.N., Ignatova A.M., Artemov A.O. Development of slag base for welding fluxes from man-made mineral formations of Ural Mining and Smelting Companies. *Key Engineering Materials*. 2017, vol. 743, pp. 406–410. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.743.406>
- Kornienko E.E., Ignatov M.N., Ignatova A.M., etc. Dependence of thermal-expansion coefficients of weld metal and welding slags on temperature of 100–1000 °C. *Obrabotka metallov*. 2012, no. 3 (56), pp. 116–119. (In Russ.).
- Crespo A.C., Puchol R.Q., González L.R., Gómez Pérez C.R., Castellanos G., Cedré E.D., Ortíz T. Study of the relationship between the composition of a fused flux and its structure and properties. *Welding International*. 2009, vol. 23, no. 2, pp. 120–131. <https://doi.org/10.1080/09507110802349668>
- Puchol R.Q., Blanco J.R., Gonzalez L.P., Hernández G.C., Perez C.R.G. The influence of the air occluded in the deposition layer of flux during automatic welding: A technological aspect to consider in the quality of the bead. *Welding International*. 2009, vol. 23, no. 2, pp. 132–140. <https://doi.org/10.1080/09507110802349676>
- Crespo A.C., Puchol R.Q., Gonzalez L.P., Sanchez L.G., Gomez Perez C.R., Cedre E.D., Mendez T.O., Pozol J.A. Obtaining a submerged arc welding flux of the MnO–SiO₂–CaO–Al₂O₃–CaF₂ system by fusion. *Welding International*. 2007, vol. 21, no. 7, pp. 502–511. <https://doi.org/10.1080/0950711070159746>
- Volobuev Yu.S., Volobuev O.S., Parkhomenko A.G., Dobrozhe-la E.I., Klimenchuk O.S. Using a new general-purpose ceramic flux SFM-101 in welding of beams. *Welding International*. 2012, vol. 26, no. 8, pp. 649–653. <https://doi.org/10.1080/09507116.2011.653147>
- Volobuev Yu.S., Surkov A.V., Volobuev O.S., Kipiani P.N., Shes-tov D.V., Pavlov N.V., Savchenko A.I. The development and properties of a new ceramic flux used for reconditioning rolling stock components. *Welding International*. 2010, vol. 24, no. 4, pp. 298–300. <https://doi.org/10.1080/09507110903320006>
- Makienko V.M., Atenyaev A.V., Belous T.V. Development of welding fluxes for hardfacing based on mineral raw materials of the Far Eastern Region of Russia. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021, vol. 12, no. 2, pp. 558–569. <https://doi.org/10.1134/S2075113321020350>
- Park J.Y., Chang W.S., Sohn I. Effect of MnO to hydrogen dissolution in CaF₂–CaO–SiO₂ based welding type fluxes. *Science and Technology of Welding & Joining*. 2012, vol. 17, no. 2, pp. 134–140. <https://doi.org/10.1179/1362171811Y.0000000084>
- Kim J.B., Sohn I. Influence of TiO₂/SiO₂ and MnO on the viscosity and structure in the TiO₂–MnO–SiO₂ welding flux system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013, vol. 379, pp. 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.010>
- Titarenko V.I., Golyakevich A.A., Orlov L.N., Mosypan V.V., Babenko M.A., etc. Restorative surfacing of rolls of rolling mills with powder wire. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2013, no. 7, pp. 29–32. (In Russ.).

15. Глазунов С.Н., Вялков В.Г., Варламова Л.Д., Цирков П.А. Применение способа электродуговой наплавки с ферромагнитной шихтой для изготовления и восстановления роликов системы вторичного охлаждения УНПС // Труды ГОСНИТИ. 2015. Т. 121. С. 197–205.
16. Goritskiy V.M., Gladshstein L.I., Shneyderov G.R., Dyrneva A.A. Effect of the thermal cycle of welding on impact toughness components of different zones of welded joints in 10G2SB and 10G2SFB steels // *Welding International*. 2017. Vol. 31. No. 5. P. 410–414. <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1268760>
17. Naumov S.V., Ignatova A.M., Ignatov M.N. Submerged arc welding using slag base of West Urals mineral raw resources with low detrimental impurities content // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 206. P. 1355–1359. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.644>
18. Канина А.В., Наумов С.В., Черняев А.И. и др. Разработка сварочных материалов и технологий повышения качества сварочных соединений магистральных трубопроводов для обеспечения эксплуатационной безопасности. В кн.: Сб. материалов Всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Инженерная мысль машиностроения будущего». Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 126, 127.
19. Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Kozyreva O.A., Usoltsev A.A. Manufacturing of new welding fluxes using silicomanganese slag // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 253. No. 1. Article 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/253/1/012007>
20. Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Крюков Н.Е., Ковальский И.Н., Козырева О.Е. Разработка новых сварочных флюсов и флюс-добавок для сварки и наплавки стали с использованием отходов металлургического производства. Сообщение 2. Сварочные флюсы на основе шлака силикомарганца // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2017. № 5. С. 85–90.
15. Glazunov S.N., Vyalkov V.G., Varlamova L.D., Tsirkov P.A. Application of electric arc surfacing with ferromagnetic charge to manufacture and restoration of rollers of the secondary cooling system of CCM. *Trudy GOSNITI*. 2015, vol. 121, pp. 197–205. (In Russ.).
16. Goritskiy V.M., Gladshstein L.I., Shneyderov G.R., Dyrneva A.A. Effect of the thermal cycle of welding on impact toughness components of different zones of welded joints in 10G2SB and 10G2SFB steels. *Welding International*. 2017, vol. 31, no. 5, pp. 410–414. <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1268760>
17. Naumov S.V., Ignatova A.M., Ignatov M.N. Submerged arc welding using slag base of West Urals mineral raw resources with low detrimental impurities content. *Procedia Engineering*. 2017, vol. 206, pp. 1355–1359. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.644>
18. Kanina A.V., Naumov S.V., Chernyaev A.I., etc. Development of welding materials and technologies for improving the quality of welding joints of main pipelines to ensure operational safety. In: *Proceedings of All-Russ. Youth. Sci. and Pract. Conf. with Int. Participation "Engineering Thought of the Future Machinery"*. Yekaterinburg: UrFU, 2012, pp. 126, 127. (In Russ.).
19. Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Kozyreva O.A., Usoltsev A.A. Manufacturing of new welding fluxes using silicomanganese slag. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 253, no. 1, article 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/253/1/012007>
20. Kozyrev N.A., Kryukov R.E., Kryukov N.E., Koval'skii I.N., Kozyreva O.E. Development of new welding fluxes and flux additives for welding and surfacing steel using waste from metallurgical production. Report 2. Welding fluxes based on silicomanganese slag. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2017, no. 5, pp. 85–90. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Алексей Романович Михно, аспирант кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-7305-6692

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

Александр Александрович Усольцев, к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0001-6220-7910

E-mail: a.us@rambler.ru

Роман Евгеньевич Крюков, к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: rek_nzrmk@mail.ru

Артем Сергеевич Симачев, к.т.н., доцент, заместитель директора Центра коллективного пользования «Материаловедение», Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

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

ORCID: 0000-0002-7391-6816

E-mail: kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru

Aleksei R. Mikhno, Postgraduate of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-7305-6692

E-mail: mikno-mm131@mail.ru

Aleksandr A. Usol'tsev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0001-6220-7910

E-mail: a.us@rambler.ru

Roman E. Kryukov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production", Siberian State Industrial University

E-mail: rek_nzrmk@mail.ru

Artem S. Simachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Deputy Director of the Center for Collective Use "Materials Science", Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2018

После доработки 15.05.2019

Принята к публикации 14.05.2021

Received 13.03.2018

Revised 15.05.2019

Accepted 14.05.2021



Оригинальная статья

УДК 621.771.011

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-712-720



ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛА И ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТОВ ПРИ ПРОКАТКЕ В ЧЕРНОВЫХ КЛЕТЯХ УНИВЕРСАЛЬНОГО РЕЛЬСОБАЛОЧНОГО СТАНА

А. А. Уманский, А. Б. Юрьев, Л. В. Думова

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

Аннотация. Проведенными в условиях лабораторного прокатного стана экспериментальными исследованиями определены закономерности процессов течения металла и выкатываемости дефектов заготовок при деформации в черновых клетях универсального рельсобалочного стана. Применительно к ящичным калибрам, а также к калибрам типов «лежачая трапеция» и «трапеция» установлены значительная неравномерность коэффициентов вытяжки поверхностных слоев раската по длине и ширине, неравномерность вытяжки по сечению раската при прокатке. Показано, что в процессе деформации наибольшей вытяжке подвергаются поверхностные зоны, прилегающие к торцам раската, а зависимость неравномерности коэффициентов вытяжек по сечению раската от формы очага деформации имеет выраженный степенной характер. Установлено значимое влияние на выкатываемость поверхностных дефектов коэффициента вытяжки, а также расположения и пространственной ориентации дефектов заготовок, при этом показано, что геометрические размеры дефектов не оказывают значимого влияния на коэффициенты их выкатываемости. Согласно полученных данных наиболее интенсивно как по глубине, так и по ширине выкатываются продольные относительно направления прокатки дефекты, расположенные на ребрах раската, а наименее интенсивно – поперечные дефекты; при этом выкатываемость любых дефектов увеличивается при повышении коэффициента вытяжки. Определено, что вблизи боковых кромок раската происходит увеличение ширины (раскрытие) поперечных и наклонных относительно оси прокатки дефектов, также раскрытие дефектов имеет место на концевых участках раската применительно к продольным дефектам. Для внутренних дефектов установлено, что аналогично поверхностным дефектам увеличение коэффициента вытяжки при прокатке способствует повышению их выкатываемости, при этом коэффициент выкатываемости внутренних дефектов по абсолютной величине значительно ниже данного показателя для поверхностных дефектов. Определено, что минимальный коэффициент выкатываемости внутренних дефектов имеет место при их расположении в сердцевине образца, при этом коэффициент выкатываемости таких дефектов линейно увеличивается при движении к поверхности раската. Влияние расположения, пространственной ориентации и коэффициента вытяжки на выкатываемость поверхностных и внутренних дефектов обобщены в виде уравнений регрессии, что дает возможность их практического применения для прогнозирования качества готового металлопроката при изменении режимов прокатки.

Ключевые слова: трансформация дефектов заготовок, калибры прокатных валков, универсальный рельсобалочный стан, черновые клетки, течение металла при деформации

Финансирование: Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-48-420011.

Для цитирования: Уманский А.А., Юрьев А.Б., Думова Л.В. Исследования закономерностей течения металла и трансформации дефектов при прокатке в черновых клетях универсального рельсобалочного стана // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 712–720. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-712-720>

Original article

REGULARITIES OF METAL FLOW AND DEFECTS TRANSFORMATION DURING ROLLING IN ROUGHING STANDS OF A UNIVERSAL RAIL AND STRUCTURAL MILL

A. A. Umanskii, A. B. Yur'ev, L. V. Dumova

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

Abstract. Experimental studies carried out in the conditions of a laboratory rolling mill have determined the regularities of the processes of metal flow and roll-out defects of billets during deformation in roughing stands of a universal rail and structural mill. In relation to the box size and gauges types "lying trapeze" and "trapeze", we have determined a significant irregularity of drawing coefficients of the surface layers by roll length and width, as

well as the irregularity of drawing in the cross-section of the roll during rolling. It is shown that during deformation the surface zones adjacent to the ends of the roll are subjected to the greatest drawing, and dependence of irregularity of the drawing coefficients over the cross-section of the roll on the shape of the deformation zone has a distinct power-law character. We have established a significant effect of the drawing coefficient, as well as the location and spatial orientation of the billet defects, while the geometric dimensions of the defects don't have such influence on their roll-out coefficients. According to the obtained data, the defects located on the rolling edges are rolled out most intensively both in depth and width, and the transverse defects are rolled out the least intensively. At the same time, the rollability of any defects increases with the growth of drawing coefficient. It is determined that near the side edges of the roll there is an increase in the width (disclosure) of transverse and inclined defects relative to the rolling axis, as well as the disclosure of defects occurs at the end sections of the roll in relation to longitudinal defects. For internal defects, it was found that, similar to surface defects, an increase in the drawing coefficient during rolling contributes to an increase in their roll-out, while the roll-out coefficient of internal defects in absolute value is significantly lower than this indicator for surface defects. It was determined that the minimum roll-out coefficient of internal defects occurs when they are located in the core of the sample, while the roll-out coefficient of such defects increases linearly when moving towards the roll surface. The influence of the location, spatial orientation, and drawing coefficient on the rollability of surface and internal defects is generalized in the form of regression equations. It makes it possible to use them in practice to predict the quality of finished rolled metal when changing rolling modes.

Keywords: transformation of billet defects, rolling roll gauges, universal rail and structural mill, roughing stands, metal flow during deformation

Funding: The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Kemerovo Region within the framework of the scientific project No. 20-48-420011.

For citation: Umanskii A.A., Yur'ev A.B., Dumova L.V. Regularities of metal flow and defects transformation during rolling in roughing stands of a universal rail and structural mill. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 712–720. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-712-720>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных требований к режимам прокатки является обеспечение качества готовой продукции, соответствующей требованиям стандартов, в том числе по наличию поверхностных и внутренних дефектов. Во многих исследованиях показано, что применение оптимальных режимов прокатки позволяет не только свести к минимуму риск появления дефектов в процессе деформации, но и значительно повысить выкатываемость дефектов, имеющих на поверхности исходных заготовок [1 – 5] и улучшить завариваемость внутренних пор и пустот [6 – 16].

Анализ результатов этих исследований свидетельствует о значимом влиянии на выкатываемость дефектов заготовок широкого перечня параметров, а именно: суммарного коэффициента вытяжки (суммарного обжатия); типоразмеров систем калибров, используемых для прокатки; количества кантовок раската в процессе прокатки; расположения, пространственной ориентации, формы и размеров исходных дефектов. При этом полученные данные о характере и степени влияния перечисленных факторов на образование и выкатываемость дефектов зачастую носят противоречивый характер. Так, в работе [2] авторами делается вывод о повышении выкатываемости дефектов при использовании систем калибров, предполагающих чередование кантовок на 45 и 90°; в то же время авторами работы [3] рекомендуется для увеличения выкатываемости дефектов использовать систему калибров ромб – квадрат, в которой кантовка раската осуществляется на 90° после каждого прохода.

Следует отметить, что применительно к условиям прокатки рельсов на современных универсальных рельсобалочных станах исследования в направлении повышения выкатываемости дефектов практически от-

сутствуют; имеется лишь незначительное количество исследований, проведенных в условиях рельсобалочных станов линейного типа [17 – 19].

Специфической особенностью режимов прокатки рельсов на рельсобалочных станах является тот факт, что, несмотря на сложную форму поперечного сечения готового профиля, значительное количество проходов на начальной стадии деформации проводится в калибрах простой формы (ящичных калибрах). Данный факт обусловлен значительными размерами поперечного сечения исходных заготовок, что, в свою очередь, связано с необходимостью глубокой проработки металла для улучшения внутренней структуры (рекомендованная суммарная вытяжка заготовки составляет не менее 9,5) [20]. Согласно типовой калибровке валков для производства железнодорожных рельсов на современных универсальных рельсобалочных станах (рис. 1) в ящичных калибрах проводится шесть проходов из 15 [21 – 23]. При этом обжатия в таких калибрах имеют значительную величину. После окончания прокатки в ящичных калибрах дальнейшая деформация осуществляется в калибрах типа «трапеция» и «лежачая трапеция», являющихся, по сути, переходными к рельсовым калибрам [24]. В таких калибрах проводится порядка трех проходов и для них также характерны значительные обжатия. Далее прокатку проводят в рельсовых калибрах черновых клетей (три прохода) и раскат передается в непрерывную группу универсальных клетей (стан «тандем»), в которой за три прохода происходит окончательное формирование готового профиля [25, 26]. При этом в рельсовых калибрах черновых клетей и универсальных калибрах стана «тандем» обжатия значительно ниже по сравнению с прокаткой в калибрах простой формы. Указанная особенность режимов прокатки рельсовых профилей обуславливает целесообразность оптимизации режи-

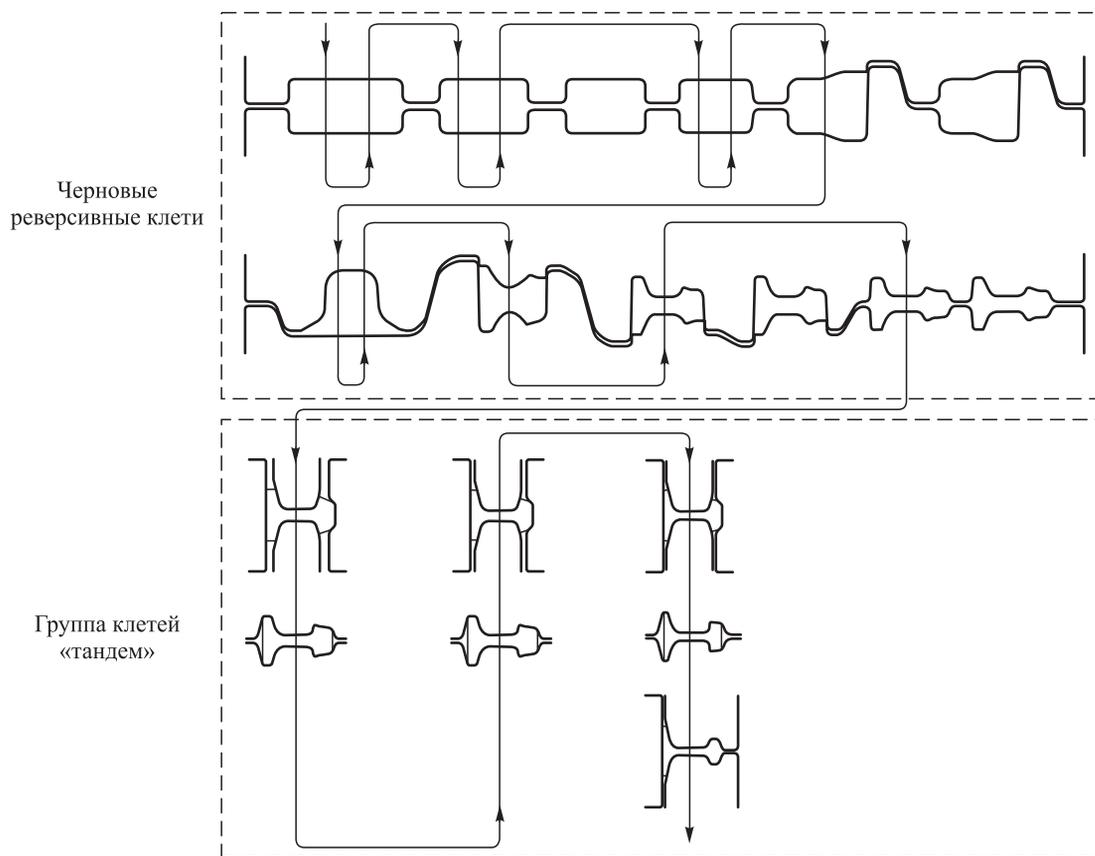


Рис. 1. Стандартная калибровка валков для прокатки железнодорожных рельсов на современном универсальном рельсобалочном стане

Fig. 1. Standard calibration of rolls for rolling railway rails on a modern universal rail and structural mill

мов обжатий в первых по ходу прокатки калибрах, что, в частности, подтверждено в работах [17 – 19].

Исследования процессов трансформации поверхностных и внутренних дефектов заготовок на начальной стадии прокатки рельсов являются актуальными.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования процессов течения металла и трансформации дефектов при прокатке в ящичных калибрах и калибрах типа «трапеция», «лежачая трапеция» проводили на лабораторном прокатном стане «Дуо-80» со специально подготовленным комплектом валков. В качестве объекта исследований использовали свинцовые образцы сечением 30×36 мм, размеры поперечного сечения которых в масштабе 1:10 соответствуют сечению непрерывнолитых заготовок, используемых для производства рельсов на универсальном рельсобалочном стане АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Использование свинца в качестве материала образцов обусловлено тем фактом, что его пластические свойства при комнатной температуре близки к пластическим свойствам стали при температурах горячей деформации. Следует отметить, что, хотя свинец (в отличие от стали) не является многокомпонентным сплавом, его использование для определения общих законо-

мерностей течения металла при прокатке, в том числе закономерностей трансформации дефектов, позволяет получить результаты, адекватные реальным условиям производства стальных прокатных профилей на действующих станах, что подтверждается данными многочисленных исследований [2, 4].

Для исследования закономерностей течения металла использовали образцы, которые разрезали вдоль продольной оси на равные части, наносили на грани координатную сетку с шагом 5 и 2 мм и затем скрепляли полученные части с использованием сплава Вуда.

С целью определения закономерностей трансформации поверхностных дефектов в процессе прокатки использовали образцы с предварительно нанесенными дефектами в виде трещин глубиной 1,0 и 1,5 мм и шириной 0,5 и 1,0 мм, ориентированных в разном направлении относительно оси прокатки (продольном, поперечном, с углом наклона 15, 30 и 45° относительно оси прокатки) и расположенных на различном расстоянии от ребер и торцов раската. Исследование закономерностей формоизменения внутренних дефектов проводили на образцах с предварительно высверленными отверстиями диам. 1,0 и 1,5 мм, ориентированными вдоль оси прокатки и расположенными на различном расстоянии от поверхности и боковых граней образца.

Опытную прокатку образцов проводили в трех ящичных калибрах, калибрах типа «трапеция» и «лежащая трапеция», размеры которых в масштабе 1:10 моделировали размеры калибров черновых клетей универсального рельсобалочного стана АО «ЕВРАЗ ЗСМК». При этом обжатия варьировали, исходя из получения степени относительной деформации в интервале 0,05 – 0,25. Указанный интервал охватывает с незначительным запасом фактическое изменение относительной деформации при прокатке в данных калибрах (0,07 – 0,21) на промышленных универсальных рельсобалочных станах.

Выбранная схема эксперимента позволила определить закономерности влияния на трансформацию дефектов в процессе прокатки следующих параметров: место расположения дефектов (расстояние от ребер и концевых участков заготовки для поверхностных дефектов, расстояние от поверхности, боковых граней для внутренних дефектов), размеры дефектов, ориентация дефектов относительно оси прокатки (для поверхностных дефектов), коэффициент вытяжки.

Для оценки выкатываемости поверхностных дефектов ввели соответствующие коэффициенты, определяемые отношением размеров дефектов до и после деформации:

$$K_H = \frac{H_0}{H_1}; \quad (1)$$

$$K_B = \frac{B_0}{B_1}, \quad (2)$$

где H_0 , H_1 и B_0 , B_1 – глубина и ширина дефектов до и после прокатки.

Выкатываемость внутренних дефектов оценивали по изменению их площади в процессе деформации:

$$K_{\text{вн}} = \frac{S_{\text{д}(0)}}{S_{\text{д}(1)}}, \quad (3)$$

где $S_{\text{д}(0)}$ и $S_{\text{д}(1)}$ – площадь дефектов до и после прокатки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментальных исследований закономерностей течения металла в ящичных калибрах, проведенных методом нанесения координатной сетки, установлено, что коэффициент вытяжки поверхностных слоев раската, контактирующих с валками при прокатке, по длине и ширине образцов имеет выраженный неравномерный характер (рис. 2, а). Наибольшей вытяжке подвергаются зоны, прилегающие к торцам раската. При этом заметно большая вытяжка характерна для участка, прилегающего к заднему относительно направления прокатки торцу раската.

Полученные данные о неравномерности коэффициента вытяжки по длине поверхностных слоев раската

объясняются следующим образом. Концевые участки поверхности, прилегающие к торцам раската, подвергаются большей вытяжке в процессе прокатки по причине отсутствия внешних зон. При этом коэффициент

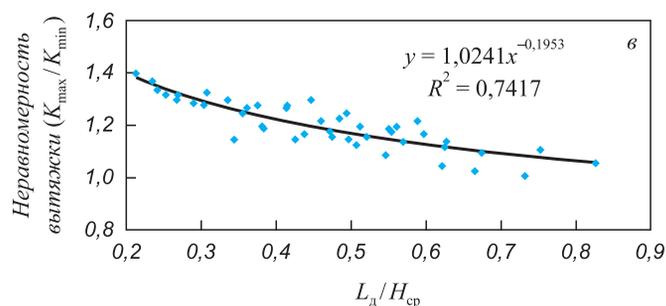
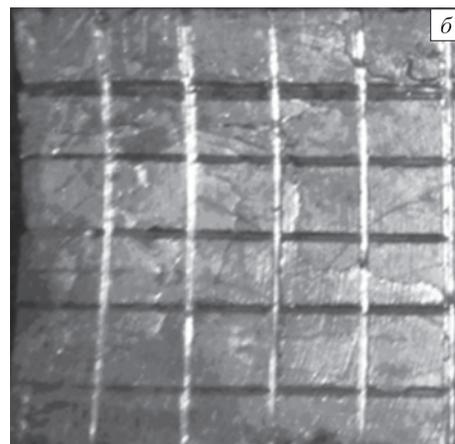
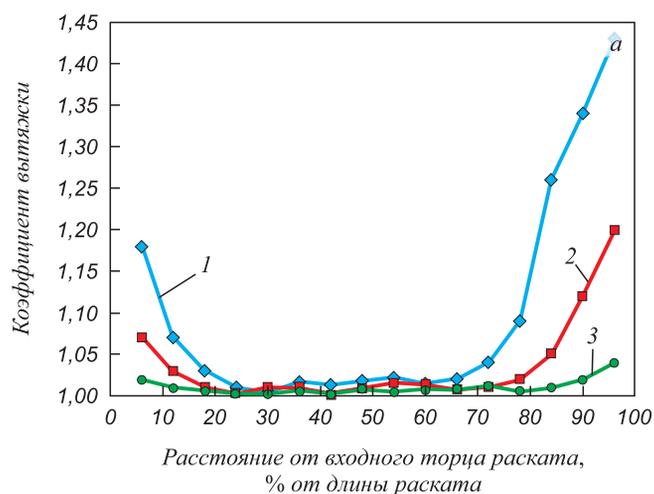


Рис. 2. Закономерности течения металла при прокатке в ящичных калибрах черновых клетей универсального рельсобалочного стана: а – распределение коэффициента вытяжки в объеме раската; б – форма торца раската после деформации; в – зависимость неравномерности коэффициента вытяжки по сечению раската от формы очага деформации; 1 и 2 – поверхностный слой, центр и боковые кромки; 3 – осевой слой

Fig. 2. Regularities of metal flow during rolling in the box gauges of roughing stands of universal rail and structural mill:

а – distribution of drawing coefficient in the roll volume of the; б – shape of the roll end after deformation; в – dependence of drawing coefficient irregularity along the roll cross-section on shape of deformation focus; 1 and 2 – surface layer of the center and edges; 3 – axial layer

вытяжки участка, прилегающего к заднему концу раската, выше коэффициента вытяжки участка вблизи переднего торца раската из-за различия скоростей течения металла в зонах отставания и опережения.

Следует отметить, что длина участков, на которых имеет место наиболее высокая продольная вытяжка поверхностных слоев раската, составляет порядка 15 % от длины образца после прокатки. При этом на данных участках раската больший коэффициент вытяжки характерен для центральной части образцов по сравнению с боковыми кромками и вытяжки распределены симметрично относительно вертикальной оси калибра. Выявленная неравномерность распределения продольной вытяжки по ширине поверхностного слоя раската объясняется тем, что вблизи боковых кромок часть металла идет на уширение, так как металлу с энергетической точки зрения предпочтительнее течь в поперечном, чем в продольном направлении.

Установлено, что коэффициент вытяжки поверхностных слоев раската значительно превышает коэффициент вытяжки осевых слоев, в результате чего торец раската после деформации приобретает форму, заметно отличную от плоской (рис. 2, б). При этом распределение коэффициента вытяжки по сечению раската в значительной степени определяется формой очага деформации (отношением L_d/h_{cp} длины L_d дуги захвата к средней высоте h_{cp} полосы до и после прокатки) (рис. 2, в). Зависимость неравномерности коэффициента вытяжки от формы очага деформации имеет выраженный степенной характер.

Полученные результаты объясняются изменением степени деформации различных слоев раската в зависимости от соотношения продольно-вертикальных размеров очага деформации (формы очага деформации). Глубина проникновения деформации и ее относительные значения в осевой зоне возрастают с увеличением соотношения L_d/h_{cp} . При $L_d/h_{cp} < 0,3$ осевая зона не

подвергается пластической деформации (имеет место только упругая деформация), в результате чего вытяжка в продольном направлении в осевой зоне после прокатки практически отсутствует. В случае, когда значение L_d/h_{cp} находится в пределах 0,3 – 0,5, осевые слои металла подвергаются принудительному пластическому растяжению (вытяжке), хотя деформация в этом случае не является сквозной; в результате осевые слои получают значительно меньшую вытяжку по сравнению с поверхностными слоями раската. При $L_d/h_{cp} = 0,5 \div 1,5$ деформация проникает на всю глубину раската, но при этом вытяжка поверхностных слоев по-прежнему происходит интенсивнее относительно осевой зоны раската. Равенство вытяжки осевого и поверхностного слоев раската наблюдается при $L_d/h_{cp} = 1,5$; при дальнейшем увеличении значения данного параметра осевые слои начинают деформироваться интенсивнее поверхностных.

При проведении экспериментальных исследований значения L_d/h_{cp} находились в пределах 0,21 – 0,83, что обуславливает превышение вытяжки поверхностного слоя раската относительно осевого слоя во всем рассматриваемом диапазоне изменения соотношения продольно-вертикальных размеров очага деформации.

Закономерности течения металла при прокатке в калибре типа «лежачая трапеция» в целом аналогичны вышеприведенным данным для ящичных калибров за исключением распределения коэффициента вытяжки по поверхностям граней, приконтактных с вальками. Указанный факт обусловлен несимметричной формой данного калибра относительно вертикальной оси, в отличие от предыдущего по ходу прокатки ящичного калибра, и соответствующей неравномерностью деформаций (обжатий) по ширине раската. По полученным данным (рис. 3, а) при прокатке в калибре типа «лежачая трапеция» коэффициент вытяжки поверхностных слоев в зоне калибра, соответствующей будущей подошве профиля (правая часть калибра, рис. 1), значи-

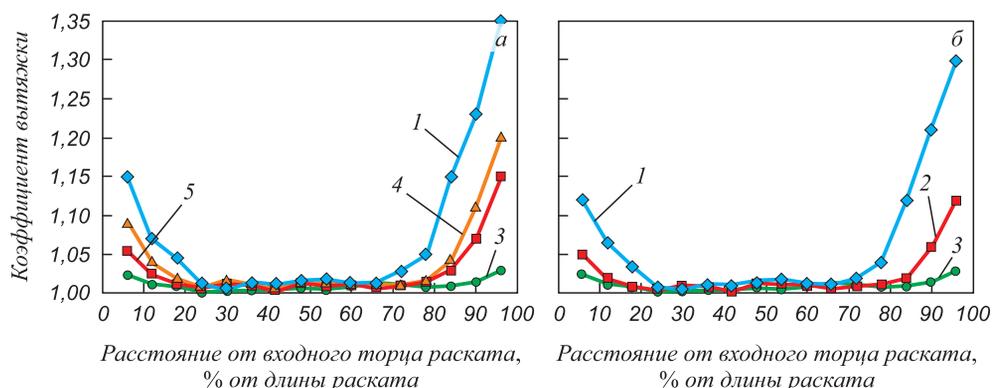


Рис. 3. Распределение коэффициента вытяжки в объеме раската при прокатке в калибрах «лежачая трапеция» (а) и «трапеция» (б) черновых клетей универсального рельсобалочного стана:

1 – поверхностный слой, центр; 2, 4 и 5 – поверхностный слой, боковые кромки, подошва и головка; 3 – осевой слой

Fig. 3. Distribution of drawing coefficient in roll volume during rolling in the “lying trapeze” (a) “trapeze” (b) gauges of roughing stands of universal rail and structural mill:

1 – surface layer, center; 2, 4 and 5 – surface layer, side edges, sole and head; 3 – axial layer

тельно ниже по сравнению с коэффициентом вытяжки в месте формирования будущей головки профиля (левая часть калибра, рис. 1).

При прокатке в калибре типа «трапеция» неравномерность коэффициента вытяжки поверхностных слоев раската по ширине контактных граней не наблюдается (рис. 3, б), что объясняется симметричной формой калибра относительно вертикальной оси и симметричной формой задаваемого в калибр исходного подката.

Исследованиями выкатываемости поверхностных дефектов установлено, что применительно к условиям прокатки во всех типах исследуемых калибров интенсивность уменьшения размеров дефектов значительно определяется их расположением и пространственной ориентацией.

По полученным данным во всех исследуемых калибрах наиболее интенсивно выкатываются продольные дефекты, а наименьшая интенсивность характерна для поперечных относительно оси прокатки дефектов (рис. 4, а, б), что особенно сильно проявляется в отношении изменения их ширины (рис. 4, б). Данный факт объясняется тем, что при прокатке в калибрах в условиях стесненного уширения вытяжка в продольном направлении по абсолютной величине значительно превышает увеличение размеров раската в поперечном направлении. Подтверждением приведенному тезису является раскрытие поперечных и наклонных дефектов вблизи боковых

кромки раската (рис. 4, в). Дефекты, расположенные под углом относительно оси прокатки, по интенсивности выкатываемости занимают промежуточное положение между продольными и поперечными дефектами. При этом различие их коэффициентов выкатываемости незначительно в количественном выражении.

Также установлено, что коэффициент выкатываемости по глубине продольных дефектов, расположенных на ребрах раската, выше в 1,04 – 1,09 раза, чем у дефектов, расположенных по центру грани, контактирующей с валками при прокатке (рис. 4, а), что согласуется с результатами исследований авторов, ранее проведенных в лабораторных условиях [27] и в условиях действующего прокатного стана [28, 29], и объясняется формированием наименее благоприятной схемы напряженно-деформированного состояния (НДС) металла в приповерхностной зоне раскатов, расположенной вблизи вертикальной оси калибра [30]. При этом зависимость выкатываемости дефектов от их расстояния до вертикальной оси не установлена, что обусловлено значительной шириной указанной зоны с неблагоприятной схемой НДС. Фактически указанная зона охватывает порядка 70 % от ширины дна ящичных калибров [30], в результате чего более благоприятные условия для выкатываемости дефектов создаются только в непосредственной близости от боковых граней калибра. Касательно коэффициента выкатываемости де-

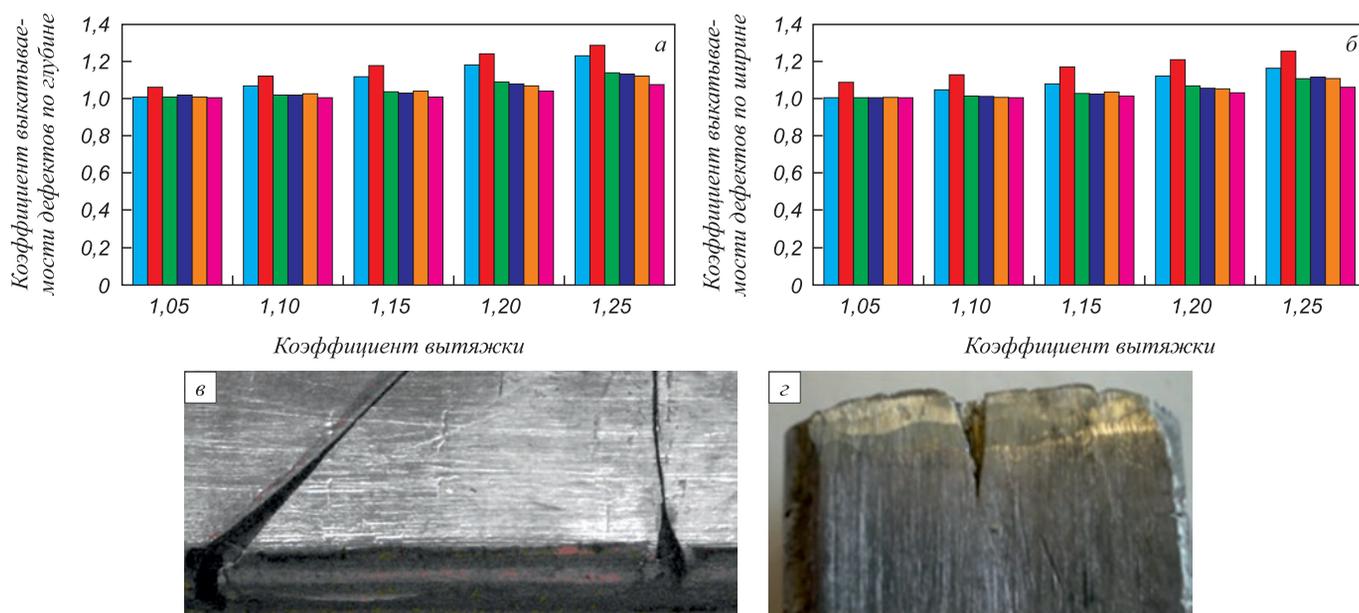


Рис. 4. Закономерности выкатываемости поверхностных дефектов заготовок в ящичных калибрах и калибрах типов «трапеция», «лежащая трапеция» черновых клетей универсального рельсобалочного стана:

а, б – коэффициенты выкатываемости дефектов по глубине и ширине; в – раскрытие наклонных и поперечных дефектов вблизи боковой кромки раската после прокатки; з – раскрытие продольного дефекта вблизи торца раската после прокатки; продольные дефекты центр (■) и боковые кромки (■); наклонные дефекты 15 (■), 30 (■) и 45° (■); ■ – поперечные дефекты

Fig. 4. Regularities of rolling out of billets surface defects in box gauges and gauges of “trapeze”, “lying trapeze” types of roughing stands of universal rail and structural mill:

а, б – coefficients of rolling out defects in depth and width; в – disclosure of inclined and transverse defects near the roll lateral edge after rolling; з – disclosure of a longitudinal defect near the roll end after rolling; longitudinal defects (center (■) and side edges (■)); inclined defects 15 (■), 30 (■) and 45° (■); ■ – transverse defects

фектов по ширине установлено, что данный показатель для продольных дефектов, расположенных по центру контактной грани раската и на его ребрах, значимо не отличается (рис. 4, б). Следует отметить, что на концевых участках раската происходит раскрытие дефектов (увеличение их ширины). Очевидно, это обусловлено отсутствием внешних зон при прокатке (рис. 4, з).

Установлено, что увеличение коэффициента вытяжки при прокатке повышает выкатываемость поверхностных дефектов независимо от их расположения и пространственной ориентации за исключением дефектов, выходящих на торцы раската или боковые кромки (когда наблюдается раскрытие дефектов). При этом влияние степени деформации на выкатываемость имеет линейный характер.

Анализ полученных данных свидетельствует, что исходная глубина и ширина поверхностных дефектов в рассматриваемом диапазоне изменения (глубина 1,0–1,5 мм, ширина 0,5–1,0 мм) не оказывают значимого влияния на их коэффициент выкатываемости. Данный факт обусловлен тем, что глубина проникновения деформации даже при минимальных значениях параметра L_d/h_{cp} значительно превышает глубину дефектов: результаты моделирования, представленные выше, свидетельствуют, что глубина проникновения деформации составляет порядка 30 % от высоты образца до прокатки.

На основании обработки экспериментальных результатов получены уравнения множественной регрессии, устанавливающие взаимосвязь между коэффициентом вытяжки при прокатке в ящичных калибрах (при коэффициенте вытяжки не менее 1,05) и коэффициентом выкатываемости поверхностных дефектов различного расположения и пространственной ориентации:

– продольные дефекты в центральной части грани раската:

$$K_H = 1,102\lambda - 0,143; K_B = 0,781\lambda + 0,189; \quad (3)$$

– продольные дефекты вблизи боковых кромок раската:

$$K_H = 1,161\lambda - 0,156; K_B = 0,839\lambda + 0,206; \quad (4)$$

– дефекты, расположенные под углом 15–45° к направлению прокатки:

$$K_H = 0,589\lambda + 0,388; K_B = 0,516\lambda + 0,461; \quad (5)$$

– дефекты, перпендикулярные направлению прокатки (поперечные дефекты):

$$K_H = 0,371\lambda + 0,613; K_B = 0,302\lambda + 0,685, \quad (6)$$

где λ – коэффициент вытяжки.

Закономерности влияния коэффициента вытяжки при прокатке и исходных размеров внутренних дефек-

тов на их выкатываемость аналогичны вышеприведенным закономерностям для поверхностных дефектов: повышение коэффициента вытяжки способствует увеличению выкатываемости дефектов, а размер дефектов не оказывает значимого влияния. При изучении влияния места расположения внутренних дефектов на их выкатываемость установлено, что коэффициент выкатываемости линейно снижается при движении от поверхности к сердцевине образца (рис. 4), что обусловлено, как показано выше, неравномерной деформацией по сечению раската (приповерхностные слои деформируются интенсивнее по отношению к центральным слоям раската). Кроме этого следует отметить, что абсолютные величины выкатываемости внутренних дефектов заметно ниже по сравнению с показателями выкатываемости поверхностных дефектов, что также обусловлено неравномерной деформацией по сечению раската. Уравнение регрессии, отражающее взаимосвязь выкатываемости внутренних дефектов с их расположением и коэффициентом вытяжки (для коэффициента вытяжки не менее 1,05), имеет следующий вид:

$$K_{вн} = 0,329 + 0,703\lambda - 0,13 \frac{h_d}{h_0},$$

здесь λ – коэффициент вытяжки; h_d – расстояние от поверхности до продольной оси дефекта, мм; h_0 – высота полосы до деформации, мм.

Выводы

Проведен комплекс экспериментальных лабораторных исследований процессов деформации на начальной стадии прокатки рельсов.

Имеет место значительная неравномерность коэффициента вытяжки поверхностных слоев раската по длине и ширине, а также неравномерность вытяжки по сечению раската: наибольшей вытяжке подвергаются поверхностные зоны, прилегающие к торцам раската, а зависимость неравномерности коэффициента вытяжки по сечению раската от формы очага деформации имеет выраженный степенной характер.

Коэффициент вытяжки по проходам, расположение и пространственная ориентация поверхностных дефектов оказывают значимое влияние на их выкатываемость: наиболее интенсивно как по глубине, так и по ширине выкатываются продольные дефекты, а наименее интенсивно – поперечные дефекты, при этом выкатываемость дефектов увеличивается при повышении коэффициента вытяжки вне зависимости от их пространственной ориентации и месторасположения.

Выкатываемость внутренних дефектов зависит от их расположения и снижается по мере удаления от поверхности, при этом повышение коэффициента вытяжки увеличивает выкатываемость дефектов вне зависимости от их расположения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Перетят'ко В.Н., Рогов Ю.Е., Журавлев Б.К., Нефедов В.М. Выработка поверхностных дефектов в ящичных калибрах // Известия вузов. Черная металлургия. 2011. № 2. С. 26–29.
2. Зильберг Ю.В., Миленин А.А. Теоретическое и экспериментальное исследование формоизменения поверхностных впадин при прокатке // Известия вузов. Черная металлургия. 1998. № 2. С. 27–29.
3. Зильберг Ю.В. Исследование закономерностей формоизменения поверхностных дефектов при прокатке // Сталь. 1997. № 10. С. 44–46.
4. Егоров В.Д., Тимофеев В.В., Зудов Е.Г., Смирнов В.К., Павлов Б.Р. Выкатываемость дефектов при прокатке крупносортной стали // Сталь. 1995. № 1. С. 32–34.
5. Щербakov В.И., Филиппов В.В., Тищенко В.А., Титов М.И. Выкатываемость дефектов при прокатке заготовок на стане 850 РУП «БМЗ» // Литье и металлургия. 2001. № 4. С. 122–126.
6. Sobczak K., Dyja H., Kawalek A. The influence of the shape of grooves on the intensity of closing axial material discontinuities during rolling // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. Vol. 60. No. 1. P. 461–468. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0075>
7. Dyja H., Sobczak K., Kawalek A. The influence of the shape of grooves on the behavior of internal material discontinuities in continuous S355J2G3 steel strands during rolling // Metalurgija. 2014. Vol. 53. No. 4. P. 501–504.
8. Dyja H., Sobczak K., Kawalek A., Knapiński M. The analysis of the influence of varying types of shape grooves on the behaviour of internal material discontinuities during rolling // Metalurgija. 2013. Vol. 52. No. 1. P. 35–38.
9. Tripathy P.K., Das S., Jha M.K., Singh J.B., Kumar A.M., Das A.K. Migration of slab defects during hot rolling // Ironmaking and Steelmaking. 2006. Vol. 33. No. 6. P. 477–483. <https://doi.org/10.1179/174328106X118134>
10. Keife H., Ståhlberg U. Influence of pressure on the closure of voids during plastic deformation // Journal of Mechanical Working Technology. 1980. Vol. 4. No. 2. P. 133–143. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(80\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0378-3804(80)90031-5)
11. Sukumar N., Chopp D.L., Moës N., Belytschko T. Modeling holes and inclusions by level sets in the extended finite-element method // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2001. Vol. 190. No. 46–47. P. 6183–6200. [https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(01\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(01)00215-8)
12. Riedel U.T., Bleck W., Morgan J.E., Guild F.J., McMahon C.A. Finite element modelling of the effect of non-metallic inclusions in metal forming processes // Computational Materials Science. 1999. Vol. 16. No. 1–4. P. 32–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(99\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(99)00043-9)
13. Banaszek G., Berski S., Dyja H., Kawalek A. Theoretical modelling of metallurgical defect closing-up processes during forming a forging // Journal of Iron and Steel Research International. 2013. Vol. 20. No. 9. P. 111–116. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60165-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60165-X)
14. Ståhlberg U., Keife H., Lundberg M., Melander A. A study of void closure during plastic deformation // Journal of Mechanical Working Technology. 1980. Vol. 4. No. 1. P. 51–63. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(80\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0378-3804(80)90005-4)
15. Banaszek G., Stefanik A., Berski S. Computer and laboratory modelling of the analysis of closing up of metallurgical defects ingots during free hot forging // Metalurgija. 2005. Vol. 44. No. 1. P. 25–29.
16. Логинов Ю.Н., Еремеева К.В. Прокатка заготовки с одиночно расположенной в объеме порой // Заготовительное производство в машиностроении. 2009. № 11. С. 33–37.
17. Перетят'ко В.Н., Литвин С.Г., Пятайкин Е.М. Влияние разрезки на положение центральной пористости в рельсах Р65 // Известия вузов. Черная металлургия. 2003. № 4. С. 36–38.
18. Юр'ев А.Б., Годик Л.А., Нугуманов Р.Ф., Козырев Н.А., Корнева Л.В. Изучение трансформации дефектов непрерывнолитой
1. Peretyat'ko V.N., Rogov Yu.E., Zhuravlev B.K., Nefedov V.M. The development of surface defects in box passes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 2, pp. 26–29. (In Russ.).
2. Zil'berg Yu.V., Milenin A.A. Theoretical and experimental study of the shape change of surface depressions during rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1998, no. 2, pp. 27–29. (In Russ.).
3. Zil'berg Yu.V. Study of the regularities of surface defects forming in the rolled stock. *Stal'*. 1997, no. 10, pp. 44–46. (In Russ.).
4. Egorov V.D., Timofeev V.V., Zudov E.G., Smirnov V.K., Pavlov B.R. Power of defect correction by rolling in heavy section production. *Stal'*. 1995, no. 1, pp. 32–34. (In Russ.).
5. Shcherbakov V.I., Filippov V.V., Tishchenko V.A., Titov M.I. Rolling out defects during rolling of castings at the mill 850 of Belorussian Metallurgical Plant. *Lit'e i metallurgiya*. 2001, no. 4, pp. 122–126. (In Russ.).
6. Sobczak K., Dyja H., Kawalek A. The influence of the shape of grooves on the intensity of closing axial material discontinuities during rolling. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015, vol. 60, no. 1, pp. 461–468. <https://doi.org/10.1515/amm-2015-0075>
7. Dyja H., Sobczak K., Kawalek A. The influence of the shape of grooves on the behavior of internal material discontinuities in continuous S355J2G3 steel strands during rolling. *Metalurgija*. 2014, vol. 53, no. 4, pp. 501–504.
8. Dyja H., Sobczak K., Kawalek A., Knapiński M. The analysis of the influence of varying types of shape grooves on the behaviour of internal material discontinuities during rolling. *Metalurgija*. 2013, vol. 52, no. 1, pp. 35–38.
9. Tripathy P.K., Das S., Jha M.K., Singh J.B., Kumar A.M., Das A.K. Migration of slab defects during hot rolling. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006, vol. 33, no. 6, pp. 477–483. <https://doi.org/10.1179/174328106X118134>
10. Keife H., Ståhlberg U. Influence of pressure on the closure of voids during plastic deformation. *Journal of Mechanical Working Technology*. 1980, vol. 4, no. 2, pp. 133–143. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(80\)90031-5](https://doi.org/10.1016/0378-3804(80)90031-5)
11. Sukumar N., Chopp D.L., Moës N., Belytschko T. Modeling holes and inclusions by level sets in the extended finite-element method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2001, vol. 190, no. 46–47, pp. 6183–6200. [https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(01\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(01)00215-8)
12. Riedel U.T., Bleck W., Morgan J.E., Guild F.J., McMahon C.A. Finite element modelling of the effect of non-metallic inclusions in metal forming processes. *Computational Materials Science*. 1999, vol. 16, no. 1–4, pp. 32–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(99\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(99)00043-9)
13. Banaszek G., Berski S., Dyja H., Kawalek A. Theoretical modelling of metallurgical defect closing-up processes during forming a forging. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013, vol. 20, no. 9, pp. 111–116. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60165-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60165-X)
14. Ståhlberg U., Keife H., Lundberg M., Melander A. A study of void closure during plastic deformation. *Journal of Mechanical Working Technology*. 1980, vol. 4, no. 1, pp. 51–63. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(80\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0378-3804(80)90005-4)
15. Banaszek G., Stefanik A., Berski S. Computer and laboratory modelling of the analysis of closing up of metallurgical defects ingots during free hot forging. *Metalurgija*. 2005, vol. 44, no. 1, pp. 25–29.
16. Loginov Yu.N., Eremeeva K.V. Rolling of a billet with a single pore located in the volume. *Zagotovitel'noe proizvodstvo v mashinostroenii*. 2009, no. 11, pp. 33–37. (In Russ.).
17. Peretyat'ko V.N., Litvin S.G., Pyataikin E.M. Effect of cutting on position of central porosity in R65 rails. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2003, no. 4, pp. 36–38. (In Russ.).
18. Yur'ev A.B., Godik L.A., Nugumanov R.F., Kozyrev N.A., Korneva L.V. Transformation of defects of a continuously cast bil-

- заготовки при производстве рельсов // Известия вузов. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 42–44.
19. Браунштейн Е.Р., Перетятко В.Н. Выработка поверхностных дефектов при прокатке рельсов // Известия вузов. Черная металлургия. 1997. № 8. С. 32–35.
 20. Поляков В.В., Великанов А.В. Основы технологии производства железнодорожных рельсов. М.: Металлургия, 1990. 416 с.
 21. Toschi F., Lainati A., Mazzarano A. The production of railway rails in modern and efficient plants – The new ARBZ rail mill // AIS-Tech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings. 2017. No. 3. P. 2543–2552.
 22. Lainati A., Giacomini L.E. The rolling mill for rails and structural sections at ARBZ // AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings. 2018. May. P. 2443–2454. <https://doi.org/10.5151/1983-4764-31401>
 23. Kumar P., Singh A.P., Gupta I.N.P., Dubey P.K. Up-grading reheating furnaces at the rail & structural mill of Bhilai Steel Plant // Steel Times International. 2010. Vol. 34. No. 2. P. 38–42.
 24. Guo Y., Xie Z., Wang Y., Tao G., Yang Q. Study on optimization model of rolling parameters of high speed rail by universal mill // Zhongguo Jixie Gongcheng / China Mechanical Engineering. 2010. Vol. 21. No. 10. P. 1200–1202.
 25. Guo Y.-J., Xie Z.-J., Wang Y.-Z., Tao G.-M. Multiplex analytical method for metal three-dimensional flow of heavy rail rolling by universal mill // Chongqing Daxue Xuebao / Journal of Chongqing University. 2010. Vol. 33. No. 1. P. 31–35.
 26. Dong Y., Zhang W., Song J. Theoretical and experimental research on the elongation law of the rail in rail rolling by a universal mill // Journal of Mechanical Engineering. 2010. Vol. 46. No. 6. P. 87–92.
 27. Кадыков В.Н., Уманский А.А., Мартянов Ю.А. Исследование формоизменения поверхностных дефектов при прокатке в сортовых калибрах // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. № 6. С. 8–12.
 28. Уманский А.А., Мартянов Ю.А. Оптимизация режимов прокатки на мелкосортном стане 250-2 // Металлург. 2014. № 6. С. 108–113.
 29. Перетятко В.Н., Мартянов Ю.А., Уманский А.А., Федоров А.А. Исследование формоизменения продольных дефектов при прокатке на непрерывном мелкосортном стане // Известия вузов. Черная металлургия. 2008. № 8. С. 12–16.
 30. Уманский А.А., Кадыков В.Н., Мартянов Ю.А. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния металла при прокатке в сортовых калибрах // Известия вузов. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 2. С. 10–14.
 - let in rails production. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, no. 2, pp. 42–44. (In Russ.).
 19. Braunshtein E.R., Peretyat'ko V.N. Development of surface defects during rail rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 8, pp. 32–35. (In Russ.).
 20. Polyakov V.V., Velikanov A.V. *Fundamentals of Technology of Rails Production*. Moscow: Metallurgiya, 1990, 416 p. (In Russ.).
 21. Toschi F., Lainati A., Mazzarano A. The production of railway rails in modern and efficient plants – The new ARBZ rail mill. *AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings*. 2017, no. 3, pp. 2543–2552.
 22. Lainati A., Giacomini L.E. The rolling mill for rails and structural sections at ARBZ. *AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings*. 2018, May, pp. 2443–2454. <https://doi.org/10.5151/1983-4764-31401>
 23. Kumar P., Singh A.P., Gupta I.N.P., Dubey P.K. Up-grading reheating furnaces at the rail & structural mill of Bhilai Steel Plant. *Steel Times International*. 2010, vol. 34, no. 2, pp. 38–42.
 24. Guo Y., Xie Z., Wang Y., Tao G., Yang Q. Study on optimization model of rolling parameters of high speed rail by universal mill. *Zhongguo Jixie Gongcheng / China Mechanical Engineering*. 2010, vol. 21, no. 10, pp. 1200–1202.
 25. Guo Y.-J., Xie Z.-J., Wang Y.-Z., Tao G.-M. Multiplex analytical method for metal three-dimensional flow of heavy rail rolling by universal mill. *Chongqing Daxue Xuebao / Journal of Chongqing University*. 2010, vol. 33, no. 1, pp. 31–35.
 26. Dong Y., Zhang W., Song J. Theoretical and experimental research on the elongation law of the rail in rail rolling by a universal mill. *Journal of Mechanical Engineering*. 2010, vol. 46, no. 6, pp. 87–92.
 27. Kadykov V.N., Umanskii A.A., Mart'yanov Yu.A. Study of surface deformation during rolling of the bar calibers. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 6, pp. 8–12. (In Russ.).
 28. Umanskii A.A., Mart'yanov Yu.A. Optimizing the rolling conditions on a 250-2 light-section mill. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 5–6, pp. 516–523. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9944-9>
 29. Peretyat'ko V.N., Mart'yanov Yu.A., Umanskii A.A., Fedorov A.A. Shape change of longitudinal defects during rolling on a continuous small-grade mill. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2008, no. 8, pp. 12–16. (In Russ.).
 30. Umanskii A.A., Kadykov V.N., Mart'yanov Yu.A. Mathematical modeling of the stress-strain state of the metal rolling in bar calibers. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 2, pp. 10–14. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Александр Александрович Уманский, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-4403-9006
E-mail: umanskii@bk.ru

Алексей Борисович Юрьев, д.т.н., ректор, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-4403-9006
E-mail: rector@sibsiu.ru

Любовь Валерьевна Думова, старший преподаватель кафедры менеджмента и отраслевой экономики, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: doumova@bk.ru

Aleksandr A. Umanskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-4403-9006
E-mail: umanskii@bk.ru

Aleksei B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Rector, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-4403-9006
E-mail: rector@sibsiu.ru

Lyubov' V. Dumova, Senior Lecturer of the Chair "Management and Branch Economy", Siberian State Industrial University
E-mail: doumova@bk.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021
 После доработки 16.03.2021
 Принята к публикации 17.03.2021

Received 16.02.2021
 Revised 16.03.2021
 Accepted 17.03.2021



Оригинальная статья

УДК 621.762.277

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-721-727



ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОВ ИЗ МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Fe – Cr – Co МЕТОДАМИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

Д. Б. Ефремов, А. А. Герасимова

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

Аннотация. Приведены результаты исследования возможностей селективного лазерного плавления. Это так называемые аддитивные технологии для производства постоянных магнитов. Процесс позволяет производить не только модели изделий и прототипы, но и готовые функциональные изделия путем послойного добавления материала и связывания частиц и слоев друг с другом. В качестве материала для оценки сравниваемых технологий производства постоянных магнитов выбран сплав на основе системы Fe–Cr–Co. Рассмотрены области применения селективного лазерного плавления: исследованы порошки, полученные разными методами. Проанализирована классическая технология литья магнитного сплава: проведены исследования магнитных материалов и сравнения свойств порошковых магнитов и магнитов со стандартными характеристиками. На основе порошка сплава 25X15KA, распыленного методом газовой атомизации, на установке селективного лазерного плавления можно изготовить постоянные магниты с плотностью материала 7,59 – 7,55 г/см³ (по ГОСТ 24897 – 81). Характеристики магнитов, полученных на установке селективного лазерного плавления, достигают показателей магнитов, изготовленных по классическим металлургическим технологиям. Для исследования магнитных и физических свойств было выпущено четыре образца с одинаковой геометрией в форме куба. При производстве каждого из испытуемых образцов были выбраны разные режимы работы установки. Образцы были изготовлены на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей») в составе технологического комплекса НИО-35. Установлено, что характеристики порошков, полученных методом газовой атомизации, качественно превосходят характеристики порошков, полученных другими методами. Изготовленные магниты отвечают требованиям ГОСТ 24897 – 81.

Ключевые слова: аддитивные технологии, магнит, порошковый материал, лазерное плавление, структура, механообработка, газовая атомизация

Для цитирования: Ефремов Д.Б., Герасимова А.А. Получение магнитов из материала системы Fe – Cr – Co методами селективного лазерного спекания // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 721–727. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-721-727>

Original article

PRODUCTION OF MAGNETS FROM THE MATERIAL OF Fe – Cr – Co SYSTEM BY SELECTIVE LASER SINTERING

D. B. Efremov, A. A. Gerasimova

■ National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

Abstract. The article presents results of the study of possibilities of selective laser melting (SLM), or so-called additive technologies, for production of permanent magnets. This process makes it possible to produce not only product models and prototypes, but also finished functional products using layer-by-layer addition of material and binding of particles and layers to each other. An alloy based on Fe–Cr–Co system has been chosen as the material for evaluation of the compared technologies for permanent magnets production. The application fields of selective laser melting (SLM/SLP) were considered. The powders obtained by different methods are taken for the research. Classical technology of magnetic alloy casting also was analyzed. The studies of magnetic materials and comparisons of the properties of powder magnets with standard data were carried out. On the basis of 25Kh15KA alloy powder sprayed by gas atomization, permanent magnets with a material density of 7.59 – 7.55 g/cm³ can be manufactured at the SLP plant. They meet the requirements recommended by the state standard GOST 24897 – 81, and achieve characteristics of magnets made by classical metallurgical technologies. To study the magnetic and physical properties, four samples were produced with the same geometry in the shape of a cube. During production of each of the test samples, different operating modes of the plant were selected. Samples were made on the basis of the “Kurchatov Institute” NRS enterprise (the “Prometheus” Central Research Institute of Construction Materials) as part of the NIO-35 technological complex. It was established that characteristics of the powders obtained by gas atomization qualitatively exceed characteristics of the powders obtained by other methods, and the produced magnets meet all the requirements for magnets.

Keywords: additive technologies, magnet, powder material, laser melting, structure, mechanical processing, gas atomization

For citation: Efremov D.B., Gerasimova A.A. Production of magnets from the material of Fe – Cr – Co system by selective laser sintering. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 721–727. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-721-727>

ВВЕДЕНИЕ

Процесс селективной лазерной плавки является одним из многообещающих в технологии производства. Процессы селективного лазерного плавления (СЛП) позволяют производить не только модели и прототипы изделий, но и готовые функциональные изделия путем слоистого добавления материала и связывания частиц и слоев друг с другом известными методами. Способ изготовления является приоритетным, если геометрия детали не может быть выполнена ни одним из существующих методов обработки материалов или время подготовки производства значительно замедлит производство прототипа, а также при необходимости устранения потерь дорогостоящего исходного сырья.

Аддитивные технологии считаются альтернативой для механических, электрофизических и электрохимических. В сравнении с классическими методами формообразования, где от заготовки «отрезаются или отшлифовываются» дефекты литья при создании детали, с использованием технологии СЛП деталь «наращивается» из предварительно произведенного порошкового материала. Он послойно наносится: частицы расплавляются, образуя слой. Между собой скрепляются частицы и слои. Такая технология позволяет синтезировать уникальные продукты с внутренней полостью, например, теплообменные механизмы со сложной структурой каналов для охлаждения, литейные формы для создания различных моделей, фильтры с сетчатой структурой. При помощи этой технологии можно получать изделия с прямоугольной или другой сложной формой внутренних полостей, например, спирального типа.

Качество деталей, изготовленных по такой технологии, определяется пористостью, прочностью и другими механическими характеристиками. Они, в свою очередь, определяются параметрами процесса: мощностью лазера, длительностью импульсов, составом используемого материала, толщиной насыпного слоя порошка, скоростью подачи. Для имеющихся технологических параметров традиционных операций, включая термобработку, подбираются из многолетней практики.

В настоящее время СЛП является одним из перспективных и активно развивающихся методов аддитивного производства. Этот метод появился вследствие ускоренного развития технологий прототипирования в конце XX в. [1–5].

Исследования продемонстрировали, что по физико-механическим свойствам образцы, полученные с помощью СЛП технологии, не уступают деталям, которые изготовлены по классическим литейным технологиям [6–12].

С помощью технологии СЛП можно изготовить детали прямоугольной или другой форм внутренних полостей (например, спиральных) или любой формы с сетчатой начинкой. Современное развитие этих технологий позволяет предположить, что вскоре появится

оборудование, позволяющее производить многокомпонентные изделия различного химического и гранулометрического составов. Например, корпус (таких деталей, как теплообменники) может быть изготовлен из конструкционной стали, а внутренняя полость – из медных сплавов [13, 14].

Целью настоящей работы является исследование возможности получения постоянных магнитов из материала системы Fe–Cr–Co методами селективного лазерного спекания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Принцип работы установки для аддитивного производства с помощью лазерного излучения можно проиллюстрировать следующим образом. Устройство для порошкового покрытия и выравнивания удаляет слой порошка из подачи и равномерно распределяет его по поверхности подложки. После этого лазерный луч избирательно сканирует поверхность этого слоя порошка и образует продукт путем плавления или спекания. После сканирования порошкового слоя платформу с изготовленным продуктом опускают на нанесенный слой, а платформу с порошком поднимают. Процесс нанесения порошкового слоя и сканирование повторяют вновь. После окончания процесса движущийся механизм с продуктом приподнимают и изделие очищают от неиспользованного порошкового материала. На рис. 1 приведена технологическая схема аддитивного производства: послойное спекание порошковых материалов с помощью луча лазера по математическим САД-моделям.

При помощи этой технологии возможно получать готовые изделия сложных форм (рис. 2).

Большую роль в производстве изделий играет смачиваемость, поверхностное натяжение и вязкость расплава [15–18]. Фактором, препятствующим использованию различных металлов и сплавов для СЛП, является эффект «сфероидизации», который проявляется в виде образования отдельно лежащих капель, а не твердого плавильного следа. Причиной этого является поверхностное натяжение, при котором расплав стремится уменьшить свободную поверхностную энергию, образуя форму с минимальной поверхностью, то есть сферу. В этом случае наблюдается эффект плавления полосы Марангони, который проявляется как конвективные токи из-за градиента поверхностного натяжения как функции температуры. Если конвективные токи достаточно сильны, то плавильная полоса делится на отдельные капли. Под воздействием поверхностного натяжения капля расплава может «вытягивать» отдельные частицы порошка, расположенные вблизи, из-за чего происходит образование лунок на поверхности тела и пористость увеличивается. Сфероидизация обусловлена наличием окислителей, которые растворимы в металлах. Они увеличивают вязкость расплава, из-за

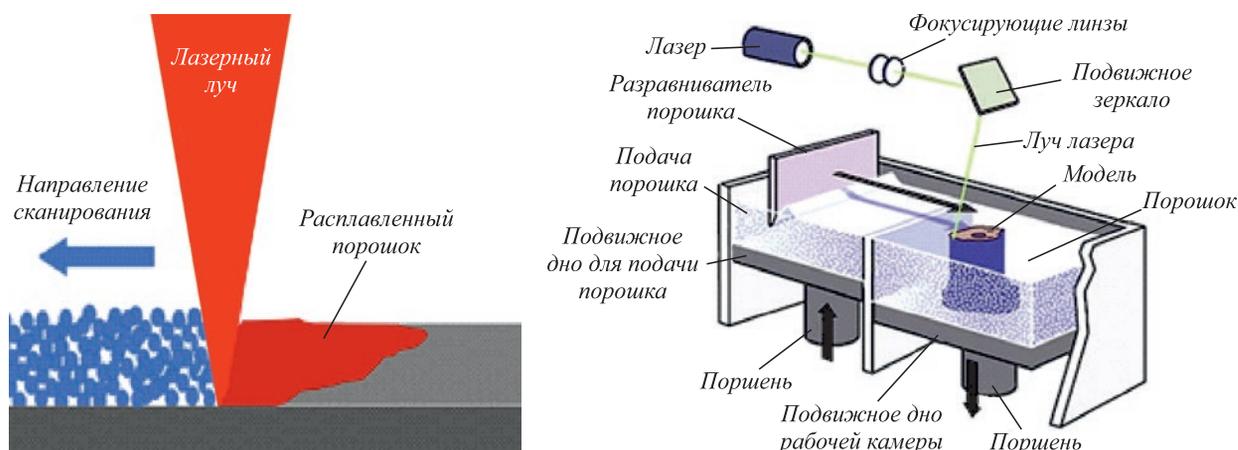


Рис. 1. Технологическая схема процесса селективного лазерного сплавления

Fig. 1. Technological scheme of SLM process

чего ухудшается распространение расплава и уменьшается его растекание по нижележащему слою. По этим причинам невозможно получить изделия из таких металлов, как медь, олово, самарий, свинец, цинк. Нужно отметить, что создание высококачественной плавильной полосы связано с поиском оптимального диапазона параметров процесса (прежде всего мощности лазера и скорости сканирования), которые находятся обычно в довольно узком интервале.

Углеродистая сталь – один из наиболее интересных материалов для аддитивного производства, она имеет невысокую стоимость и обладает хорошими механическими свойствами. С увеличением содержания растворимого углерода в стали улучшаются ее жидкотекучесть и смачиваемость. Это позволяет использовать порошковые материалы, содержащие 0,6 – 1,0 % С, с плотностью 94 – 99 % от рекомендованной ГОСТ 24897 – 81 [19 – 21], причем в случае использования чистого железа плотность составляет

около 83 %. Во время селективной лазерной плавки углеродистой стали след плавления затвердевает при быстром охлаждении и образуется структура сорбита или троостита. При этом из-за тепловых напряжений и структурных преобразований в металле возникают значительные напряжения, которые могут привести к образованию трещин или «поводку» изделия. Геометрия изделия важна, потому что причиной трещин являются резкие переходы, небольшие радиусы скругления и острые края. Если после «печати» сталь не обладает определенным уровнем механических свойств и нуждается в дополнительной термической обработке, то необходимо учитывать ранее установленные ограничения формы изделия, чтобы избежать возникновения дефектов закалки. Это в какой-то степени снижает перспективу использования СЛП для углеродистых сталей.

При традиционном изготовлении изделий избежать трещин и полостей при закаливании сложных форм возможно при применении легированных сталей, в которых легатура, помимо повышения физико-химических и механических свойств, замедляет переход в аустенит при охлаждении, что приводит к снижению критической скорости отверждения и к повышению прокаливания легированной стали. Из-за низкой критической скорости закалки сталь может быть залита в масло или охлаждаться на воздухе, что уменьшает внутренние напряжения. Однако из-за быстрого рассеивания теплоты, неспособности регулировать охлаждение и присутствия углерода в легированных сталях этот метод не дает возможности избежать появления существенных внутренних и внешних напряжений при СЛП.

Из-за вышеуказанных характеристик мартенситные стали (MS 1, GP 1, PH 1) используются для СЛП, где отверждение и увеличение твердости достигается за счет высвобождения диспергированных интерметаллических фаз во время термической обработки. Эти стали

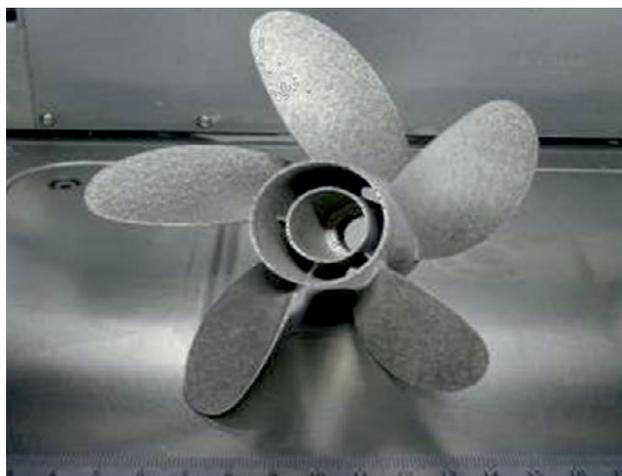


Рис. 2. Изделие, изготовленное методом СЛП

Fig. 2. The product made by SLM method

содержат небольшое количество углерода (сотые доли процента), в результате чего образуется мартенситная решетка, она характеризуется низкой степенью искажения и, следовательно, имеет низкую твердость. Низкая твердость и высокая пластичность мартенсита обеспечивают релаксацию собственных напряжений при затвердевании, а высокое содержание легирующих элементов позволяет охлаждать сталь на большой глубине практически при всех скоростях. Это позволяет делать сложные продукты с помощью СЛП и подвергать изделие термической обработке, не опасаясь трещин или деформации [22 – 24]. Следует отметить, что методы изготовления различных типов магнитов принципиально различаются.

Магниты железо-хром-кобальтового сплава изготавливаются обычно по технологии литья. Наиболее распространенным методом формования таких магнитов является литье по выплавляемым моделям или литье в керамические модели. В зависимости от требуемых свойств эти магниты получают со столбчатой (зерна растянуты по одному направлению) или одноосной структурой. После предварительной обработки магниты подвергают специальным тепловым операциям: высокотемпературной обработке, закалке, термомагнитной обработке и отпуску. В результате получают структуру магнитного материала. Заготовки становятся постоянными магнитами после окончательного шлифования и намагничивания.

Порошки сплава 25X15КА для изготовления постоянных магнитов методом СЛП были получены из смеси порошков железа, кобальта и хрома методом газовой атомизации.

Свойства порошков, полученных в результате распыления газом (высокая сферичность, гранулометрический состав), превосходят свойства порошков, полученных другими методами, и отвечают требованиям для СЛП.

В вакуумной плавильной камере с донным сливом проводится расплавление и перегрев металла до температуры распыления (рис. 3), после создания избыточного давления в плавильной камере и подъема стопора металл сливается через подогреваемую трубку в камеру распыления. Попадая в рабочую часть форсунки, металл распыляется потоком аргона (от 4,053 до 7,093 МПа) с образованием дисперсных гранул сферической формы. Пролетая в потоке газа через объем распылительной колонны, частицы порошка охлаждаются. Порошок попадает в приемный конус, далее через шаровой вентиль ссыпается в первичный бункер. Часть дисперсного порошка, находящегося во взвешенном состоянии, не успевает осесть на стенках конуса и камеры и вместе с потоком аргона вылетает по выпускной трубе. Затем частицы попадают в циклон, отделившийся порошок ссыпается во вторичный бункер. Полученный порошок подвергают газодинамической сепарации и ситовому рассеву с целью

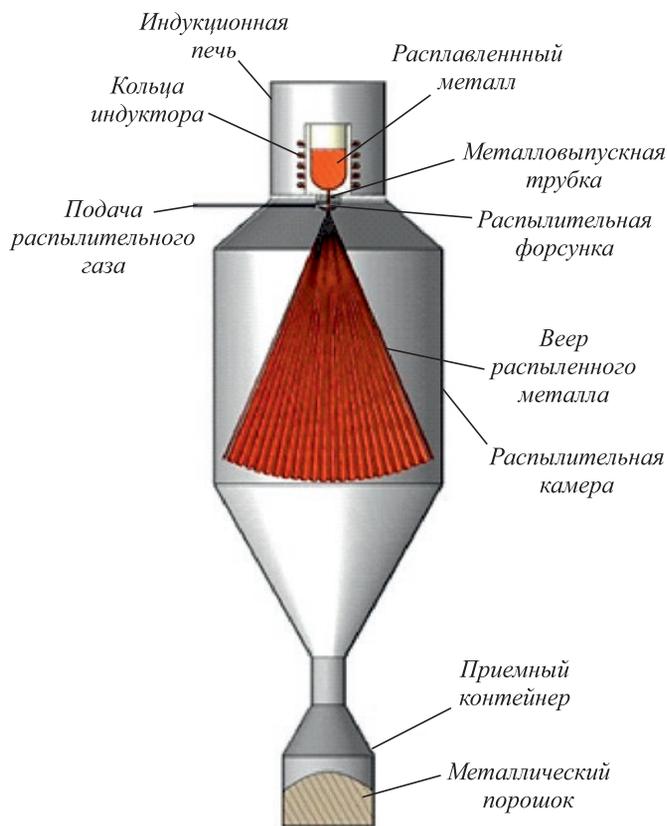


Рис. 3. Схема процесса газовой атомизации

Fig. 3. Diagram of gas atomization

выделения необходимой фракции в зависимости от назначения порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительные эксперименты показали, что на основе порошка сплава 25X15КА, полученного методом газовой атомизации, на установке СЛП можно изготовить постоянные магниты с плотностью материала 7,59 – 7,55 г/см³. Они удовлетворяют требованиям ГОСТ 24897 – 81 и соответствуют характеристикам магнитов, полученных по классическим металлургическим технологиям.

Образцы были изготовлены на базе НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» в составе технологического комплекса НИО-35. Образцы магнитотвердого вещества на основе системы Fe–Cr–Co получены на установке селективного лазерного сплавления (СЛП) типа EOSint M270 (рис. 4).

Для исследования магнитных и физических свойств было выпущено четыре образца с одинаковой геометрией в форме куба. При производстве образцов были выбраны разные режимы работы установки по скорости сканирования v , мм/с и мощности излучения лазера P , Вт. Исследованы следующие режимы: $v = 1100$ мм/с, $P = 195$ Вт; $v = 1013$ мм/с, $P = 189,5$ Вт; $v = 800$ мм/с, $P = 150$ Вт; $v = 906$ мм/с, $P = 170$ Вт.



Рис. 4. Установка для прямого лазерного спекания металлов

Fig. 4. Installation for direct laser sintering of metals

Внешний вид образцов до механической обработки представлен на рис. 5. Для придания требуемой геометрии образцов применяли механообработку.

Плотность образцов согласно гидростатическому взвешиванию составила $7,587 - 7,554 \text{ г/см}^3$ (99 % от рекомендованной ГОСТ 24897 – 81).

Измерения параметров магнитотвердого материала проводили на гистерезисграфе постоянного тока ЭМ8-6 по методике ГОСТ 8.268 – 77.

Измерения магнитной индукции B_r проводили миллитесламетром РШ1-10 в измерительном приспособлении ЕеИ.659.00-43.

Результаты измерений коэрцитивной силы по индукции (H_c), остаточной индукции (B_r), максимальной магнитной энергии $(BH)_{\max}$ представлены в таблице.

Выводы

Характеристики порошков, полученных методом газовой атомизации (высокая сферичность, заданный granulometric состав), превосходят характеристики



Рис. 5. Вид образцов на основе системы Fe–Cr–Co

Fig. 5. SLS samples based on the Fe–Cr–Co system

Результаты измерения магнитных свойств материала

Results of measuring the material magnetic properties

Образец	Режим		H_c , кА/м	B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
	v , мм/с	P , Вт			
1	1100	195,0	45,4	1,020	24,0
2	1013	189,5	45,9	0,981	22,1
3	800	150,0	46,1	0,997	23,6
4	906	170,0	44,8	0,944	21,2
ГОСТ 24897 – 81			40,0	1,200	32,0

порошков, полученных другими методами, и отвечают требованиям, предъявляемым для СЛП.

На основе порошка сплава 25X15КА, полученного методом газовой атомизации, на установке СЛП можно изготовить постоянные магниты с плотностью материала $7,59 - 7,55 \text{ г/см}^3$. Эти магниты удовлетворяют требованиям ГОСТ 24897 – 81 и соответствуют характеристикам магнитов, полученных по классическим металлургическим технологиям.

Коэрцитивная сила для постоянных магнитов, синтезированных методом СЛП, составляет $45,4 \text{ кА/м}$ (113 % от значения ГОСТ 24897 – 81), остаточная индукция – $1,02 \text{ Тл}$ (86 % от значения ГОСТ 24897 – 81), максимальная магнитная энергия – 24 кДж/м^3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Смуров И.Ю., Мовчан И.А., Ядроитцев И.А. и др. Аддитивное производство с помощью лазера // Вестник МГТУ «Станкин». 2011. № 4. С. 144–146.
2. Григорьев С.Н., Козочкин М.П., Сабиров Ф.С., Синопальников В.А. Проблемы технической диагностики станочного оборудования на современном этапе развития // Вестник МГТУ «Станкин». 2010. № 4. С. 27–36.
3. Liu Y., Wang R., Peng C., Cai Z., Zhou Z., Li X., Cao X. Microstructural evolution and mechanical performance of in-situ $\text{TiB}_2/\text{AlSi10Mg}$ composite manufactured by selective laser melting // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 853. Article 157287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157287>
4. Doubenskaia M., Pavlov M., Chivel Yu. Optical system for on-line monitoring and temperature control in selective laser melting technology // Key Engineering Materials. 2010. Vol. 437. No. 1. P. 458–461. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.437.458>
1. Smurov I.Yu., Movchan I.A., Yadroitsev I.A., Okun'kova A.A., Tsvetkova E.V., Cherkasova N.Yu. Laser additive manufacturing. *Vestnik MGTU "Stankin"*. 2011, no. 4, pp. 144–146. (In Russ.).
2. Grigor'ev S.N., Kozochkin M.P., Sabirov F.S., Sinopal'nikov V.A. Problems of technical diagnostics of machine tool equipment at the present development stage. *Vestnik MGTU "Stankin"*. 2010, no. 4, pp. 27–36. (In Russ.).
3. Liu Y., Wang R., Peng C., Cai Z., Zhou Z., Li X., Cao X. Microstructural evolution and mechanical performance of in-situ $\text{TiB}_2/\text{AlSi10Mg}$ composite manufactured by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 853, article 157287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157287>
4. Doubenskaia M., Pavlov M., Chivel Yu. Optical system for on-line monitoring and temperature control in selective laser melting technology. *Key Engineering Materials*. 2010, vol. 437, no. 1, pp. 458–461. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.437.458>

5. Xing X., Duan X., Jiang T., Wang J., Jiang F. Ultrasonic peening treatment used to improve stress corrosion resistance of AlSi10Mg components fabricated using selective laser melting // *Metals*. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 103. <https://doi.org/10.3390/met9010103>
6. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 421 с.
7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 311 с.
8. Технологии лазерного аддитивного производства металлических изделий. URL: <http://geektimes.ru/post/218271/> (дата обращения 01.08.2021).
9. Герасимова А.А., Радюк А.Г., Глухов Л.М. Нанесение покрытий на узкие стенки кристаллизаторов МНЛЗ для повышения качества поверхности слябов // *Металлург*. 2014. № 5-6. С. 64–66.
10. Гришаев Р.В., Мирзаде Ф.Х., Хоменко М.Д. Моделирование фазовых переходов при селективном лазерном спекании методом инжекции порошков // *Перспективные материалы*. 2013. № S14. С. 241–248.
11. Bulyk I.I. Application of hydrogen in the production of sintered anisotropic nanostructured magnets from alloys of rare-earth and transition metals // *Materials Science*. 2019. Vol. 54. No. 6. P. 761–775. <http://doi.org/10.1007/s11003-019-00262-7>
12. Dong L., Makradi A., Ahzi S., Remond Y. Three-dimensional transient finite element analysis of the selective laser sintering process // *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209. No. 2. P. 700–706. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.040>
13. Matsumoto M., Shiomi M., Osakada K., Abe F. Finite element analysis of single layer forming on metallic powder bed in rapid prototyping by selective laser processing // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2002. Vol. 42. No. 1. P. 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(01\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(01)00093-1)
14. Nelson J.C., Xue S., Barlow J.W., Beaman J.J., Marcus H.L., Bourell D.L. Model of the selective laser sintering of bisphenol-A polycarbonate // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32. No. 10. P. 2305–2317. <https://doi.org/10.1021/ie00022a014>
15. Xiong B.W., Xu Z.F., Yan Q.S., etc. Progress on metal powder materials used for direct selective laser sintering // *Hot Working Technology*. 2008. Vol. 33. No. 9. P. 92–94.
16. Simchi A., Pohl H. Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 359. No. 1-2. P. 119–128. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00341-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00341-1)
17. Buschow K.H.J. Rare earth-cobalt intermetallic compounds // *Philips Research Report*. 1971. Vol. 26. No. 1. P. 49–64.
18. Keropyan A., Gerasimova A., Goloshapov K. Influence of the track gradient on the contact temperature at the wheel-rail zone for open-pit locomotives. In book: *MATEC Web of Conferences*. 2017. Vol. 129. Article 06009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712906009>
19. Naumova M.G., Morozova I.G., Borisov P.V. Investigating the features of color laser marking process of galvanic chrome plating in order to create a controlled color image formation at given marking. In book: *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 19. Part 5. P. 2405–2408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.044>
20. Kobelev O., Valeeva L., Gerasimova A. Forging process flow development for plate production // *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 316. P. 240–245. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.240>
21. Gorbatyuk S., Pashkov A., Chichenev N. Improved copper-molybdenum composite material production technology // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 11. Part 1. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.102>
22. Pan L., Zhang C., Wang L., Liu Q., Wang G. Crack formation law and mechanism in selective laser melting of 316L stainless steels // *Laser and Optoelectronics Progress*. 2019. Vol. 56. No. 9. Article 101401. <https://doi.org/10.3788/LOP56.101401>
5. Xing X., Duan X., Jiang T., Wang J., Jiang F. Ultrasonic peening treatment used to improve stress corrosion resistance of AlSi10Mg components fabricated using selective laser melting. *Metals*. 2019, vol. 9, no. 1, p. 103. <https://doi.org/10.3390/met9010103>
6. Shishkovskii I.V. *Laser Synthesis of Functional-Gradient Mesostuctures and Bulk Products*. Moscow: FIZMATLIT, 2009, 421 p. (In Russ.).
7. Geguzin Ya.E. *Physics of Sintering*. Moscow: Nauka, 1984, 311 p. (In Russ.).
8. *Technologies of laser additive manufacturing of metal products*. Available at URL: <http://geektimes.ru/post/218271/> (Accessed 01.08.2021). (In Russ.).
9. Gerasimova A.A., Radyuk A.G., Glukhov L.M. Applying coatings to the narrow walls of continuous-caster molds to improve the quality of the surface of slabs. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 5-6, pp. 397–400. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9922-2>
10. Grishaev R.V., Mirzade F.Kh., Khomenko M.D. Modeling of phase transitions in selective laser sintering by powder injection. *Perspektivnye materialy*. 2013, no. S14, pp. 241–248. (In Russ.).
11. Bulyk I.I. Application of hydrogen in the production of sintered anisotropic nanostructured magnets from alloys of rare-earth and transition metals. *Materials Science*. 2019, vol. 54, no. 6, pp. 761–775. <http://doi.org/10.1007/s11003-019-00262-7>
12. Dong L., Makradi A., Ahzi S., Remond Y. Three-dimensional transient finite element analysis of the selective laser sintering process. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009, vol. 209, no. 2, pp. 700–706. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.040>
13. Matsumoto M., Shiomi M., Osakada K., Abe F. Finite element analysis of single layer forming on metallic powder bed in rapid prototyping by selective laser processing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2002, vol. 42, no. 1, pp. 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(01\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(01)00093-1)
14. Nelson J.C., Xue S., Barlow J.W., Beaman J.J., Marcus H.L., Bourell D.L. Model of the selective laser sintering of bisphenol-A polycarbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993, vol. 32, no. 10, pp. 2305–2317. <https://doi.org/10.1021/ie00022a014>
15. Xiong B.W., Xu Z.F., Yan Q.S., etc. Progress on metal powder materials used for direct selective laser sintering. *Hot Working Technology*. 2008, vol. 33, no. 9, pp. 92–94.
16. Simchi A., Pohl H. Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder. *Materials Science and Engineering: A*. 2003, vol. 359, no. 1-2, pp. 119–128. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00341-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00341-1)
17. Buschow K.H.J. Rare earth-cobalt intermetallic compounds. *Philips Research Report*. 1971, vol. 26, no. 1, pp. 49–64.
18. Keropyan A., Gerasimova A., Goloshapov K. Influence of the track gradient on the contact temperature at the wheel-rail zone for open-pit locomotives. In: *MATEC Web of Conferences*. 2017, vol. 129, article 06009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712906009>
19. Naumova M.G., Morozova I.G., Borisov P.V. Investigating the features of color laser marking process of galvanic chrome plating in order to create a controlled color image formation at given marking. In: *Materials Today: Proceedings*. 2019, vol. 19, part 5, pp. 2405–2408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.044>
20. Kobelev O., Valeeva L., Gerasimova A. Forging process flow development for plate production. *Solid State Phenomena*. 2021, vol. 316, pp. 240–245. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.240>
21. Gorbatyuk S., Pashkov A., Chichenev N. Improved copper-molybdenum composite material production technology. *Materials Today: Proceedings*. 2019, vol. 11, part 1, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.102>
22. Pan L., Zhang C., Wang L., Liu Q., Wang G. Crack formation law and mechanism in selective laser melting of 316L stainless steels. *Laser and Optoelectronics Progress*. 2019, vol. 56, no. 9, article 101401. <https://doi.org/10.3788/LOP56.101401>

23. Li L., Tirado A., Nlebedim I.C., etc. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets // *Scientific Reports*. 2016. No. 6. Article 36212. <https://doi.org/10.1038/srep36212>
24. Mapley M., Pauls J.P., Tansley G., Busch A., Gregory S.D. Selective laser sintering of bonded magnets from flake and spherical powders // *Scripta Materialia*. 2019. No. 172. P. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.029>
23. Li L., Tirado A., Nlebedim I.C., etc. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets. *Scientific Reports*. 2016, no. 6, article 36212. <https://doi.org/10.1038/srep36212>
24. Mapley M., Pauls J.P., Tansley G., Busch A., Gregory S.D. Selective laser sintering of bonded magnets from flake and spherical powders. *Scripta Materialia*. 2019, no. 172, pp. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.029>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Дмитрий Борисович Ефремов, к.т.н, доцент кафедры «Инжиниринг технологического оборудования», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0002-5706-8685

E-mail: defremov@list.ru

Алла Александровна Герасимова, к.т.н, доцент, ученый секретарь кафедры «Инжиниринг технологического оборудования», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0002-1317-9025

E-mail: allochka@rambler.ru

Dmitrii B. Efremov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Engineering of Technological Equipment”, National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)

ORCID: 0000-0002-5706-8685

E-mail: defremov@list.ru

Alla A. Gerasimova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Academic Secretary of the Chair “Engineering of Technological Equipment”, National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)

ORCID: 0000-0002-1317-9025

E-mail: allochka@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021

После доработки 30.03.2021

Принята к публикации 11.05.2021

Received 15.03.2021

Revised 30.03.2021

Accepted 11.05.2021



Оригинальная статья

УДК 669.046

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-728-735



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ

И. А. Рыбенко¹, О. И. Нохрина¹, И. Д. Рожихина¹,
М. А. Голодова¹, И. Е. Ходосов²

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

² ЗАО «Север Минералс» (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, пр. Ермакова, 9А)

Аннотация. Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов твердофазного восстановления железа из железосодержащего концентрата, полученного в результате гидрометаллургического обогащения железомарганцевых и полиметаллических марганецсодержащих руд, углями марок Д (длиннопламенный) и 2Б (бурый). Методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «Терра» проведено исследование восстановительных свойств углей путем расчетов равновесных составов в диапазоне температур 373 – 1873 К. Получены зависимости составов и объема газовой фазы, образующейся в результате выделения летучих компонентов в процессе нагрева, от температуры для углей рассматриваемых марок. В результате термодинамического моделирования определены оптимальные температуры и расходы углей, обеспечивающие полное восстановление железа из железосодержащего концентрата. Результаты экспериментальных исследований были получены с использованием современных методов исследований с применением лабораторного и аналитического оборудования, а также методов статистической обработки результатов. Результаты анализа углей, проведенного с помощью термического анализатора Setaram LabSys Evo, показали, что процесс термического разложения углей исследуемых марок протекает согласно общим закономерностям. Процесс термического разложения длиннопламенного угля протекает менее интенсивно, чем бурого. Результаты экспериментального изучения процессов термического разложения восстановителей показали, что объемы газовых фаз, образующихся при нагреве углей до температуры 1173 К в атмосфере аргона, практически совпадают с расчетными значениями. В результате термодинамического моделирования и экспериментального изучения процесса восстановления железа из железного концентрата определены оптимальные расходы углей марок Д и 2Б при температуре 1473 К. Наилучшим восстановителем с минимальным удельным расходом является уголь длиннопламенный марки Д. При определении оптимального количества восстановителя в шихтовых смесях при изучении процессов металлизации установлено, что при избытке восстановителя можно достичь практически полного извлечения (98 – 99 %) железа из концентрата.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, железосодержащий концентрат, длиннопламенный уголь, бурый уголь, восстановление железа

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ (Кемеровская обл. – Кузбасс) в рамках научного проекта № 20-48-420001/21.

Для цитирования: Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Ходосов И.Е. Исследование процесса восстановления железа из концентратов гидрометаллургического обогащения // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 728–735. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-728-735>

Original article

IRON REDUCTION EXPERIMENTAL FROM CONCENTRATES OF HYDROMETALLURGICAL DRESSING

I. A. Rybenko¹, O. I. Nokhrina¹, I. D. Rozhikhina¹,
M. A. Golodova¹, I. E. Khodosov²

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

² CJSC “Sever Minerals” (9A Ermakova Ave., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

Abstract. The article presents results of theoretical and experimental studies of the processes of iron solid-phase reduction from an iron-containing concentrate obtained as a result of hydrometallurgical dressing of ferromanganese and polymetallic manganese-containing ores with coals of grades D (long-flame) and 2B (brown). The method of thermodynamic modeling using TERRA software complex was used to study the reducing properties of hydrocarbons by calculating equilibrium compositions in the temperature range of 373 – 1873 K. The authors obtained the dependences of compositions and volume of the gas phase formed as a result of the release of volatile components during heating on the temperature for the coals of the grades under consideration. As a result of thermodynamic modeling, the optimal temperatures and consumption are determined, which

ensure the complete iron reduction from an iron-containing concentrate. The results of experimental studies were obtained by modern research methods using laboratory and analytical equipment, as well as methods of statistical processing. Results of the coals analysis carried out using the Setaram LabSys Evo thermal analyzer showed that the process of thermal decomposition of coals of the studied grades proceeds according to general laws. The process of thermal decomposition of long-flame coal proceeds less intensively than of brown coal. The results of an experimental study of the processes of thermal decomposition of reducing agents have shown that volumes of the gas phases, formed when coals are heated to a temperature of 1173 K in an argon atmosphere, practically coincide with the calculated values. As a result of thermodynamic modeling and experimental study, the optimal consumption of D and 2B grades of coal is determined at a temperature of 1473 K. The best reducing agent with a minimum specific consumption is long-flame coal of D grade. When determining the optimal amount of reducing agent in charge mixtures during the study of metallization processes, it was found that with an excess of reducing agent, it is possible to achieve almost complete extraction (98 – 99 %) of iron from the concentrate.

Keywords: thermodynamic modeling, iron-containing concentrate, long-flame coal, brown coal, iron reduction

Funding: The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Subject of the Russian Federation (Kemerovo Region – Kuzbass) within the framework of the scientific project No. 20-48-420001/21.

For citation: Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A., Khodosov I.E. Iron reduction from concentrates of hydrometallurgical dressing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 728–735. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-728-735>

АКТУАЛЬНОСТЬ

В настоящее время современное состояние и развитие металлургии требуют внедрения новых энерго- и ресурсосберегающих технологий, которые позволят частично решить проблему снижения энергетических и сырьевых затрат в металлургической промышленности^{1, 2} [1 – 10].

Одним из таких перспективных направлений в металлургии является прямое восстановление металлов из оксидных материалов [11 – 13] как природного, так и техногенного происхождения.

Для железомарганцевых руд Кемеровской области – Кузбасса на основании теоретических и экспериментальных исследований предложена двухстадийная схема обогащения, позволяющая получать высококачественные концентраты марганца (58 – 60 % Mn) и железосодержащие концентраты (48 – 54 % Fe) [14]. Указанные концентраты пригодны к использованию в металлургическом производстве.

Разработка технологий прямого восстановления металлов требует предварительных исследований, направленных на определение оптимальных условий реализации восстановительных процессов, которые сопровождаются комплексом физико-химических превращений, протекающих в условиях твердых, жидких и газообразных сред.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Для определения оптимальных условий реализации процессов восстановления железа из концентрата, полученного при гидрометаллургическом обогащении железомарганцевых руд, были проведены термодинамическое моделирование и лабораторные исследования процессов термического разложения восстановителей и металлизации концентрата.

Определение области допустимых значений термодинамических функций и параметров сложных многокомпонентных металлургических систем, в которых изменения состояния сопровождаются фазовыми, полиморфными и химическими превращениями, является сложной задачей по сравнению с постановками классической термодинамики для элементарных систем или отдельных реакций. Решить такую задачу можно только путем полного термодинамического анализа, позволяющего определять равновесный состав системы по свойствам составляющих ее компонентов при заданных термодинамических параметрах. Для этого предлагается использовать метод термодинамического моделирования, основанного на поиске экстремума термодинамического потенциала, а именно максимума энтропии.

В качестве инструмента при выполнении вычислительных экспериментов с использованием методов термодинамического моделирования выбран программный комплекс «Терра», созданный в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана и предназначенный для расчета термодинамических свойств и состава фаз равновесного состояния произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями [15, 16].

Рассматриваемый программный комплекс в настоящее время широко используют при проведении термодинамических исследований в связи с высокой достоверностью получаемых данных [17, 18].

Исследования процесса восстановления железа из концентрата, полученного в результате гидрометаллургического обогащения железомарганцевых руд, проводили с использованием углей двух марок (длиннопламенного (Д) и бурого (2Б)). Химический состав железосодержащего концентрата следующий: 82,3 % Fe₂O₃; 4,15 % SiO₂; 4,9 % CaCl₂; 2,35 % Al₂O₃; 2,69 % CaO; 3,6 % Mn₂O₃; 0,005 % S; 0,005 % P. Характеристики восстановителей приведены в табл. 1.

Процессы термического разложения углей исследовали с помощью термического анализатора Setaram LabSys Evo. Методы термогравиметрии позволяют

¹ <http://docs.cntd.ru/document/420204426>

² <http://ietd.iipnetwork.org/content/slrn-process>

Т а б л и ц а 1

Характеристики восстановителей

Table 1. Characteristics of reducing agents

Показатель	Значение показателя	
	уголь марки Д	уголь марки 2Б
W^r	15,4	35,3
A^d	5,64	7,83
V^{daf}	43,53	46,76
S^d	0,26	0,68
Содержание углерода ($C_{тв}$), %	55,6	49,1
Элементный состав на органическую массу, %:		
C^{daf}	72,02	70,41
H^{daf}	6,12	3,88
N^{daf}	1,74	0,98
O^{daf}	20,12	22,58
S^{daf}	0,34	1,15
Содержание оксидов в золе, %		
SiO_2	55,3	11,4
Al_2O_3	20,1	5,2
Fe_2O_3	8,5	10,3
CaO	9,7	42,7
MgO	3,7	4,8
P_2O_5	1,80	0,02

Пр и м е ч а н и е: A^d – зольность; V^{daf} – выход летучих веществ; W^r – влажность; S^d – содержание серы.

с высокой точностью определять изменение потери массы при нагреве образца в заданных условиях. Образцы восстановителей нагревали до температуры 1373 К со скоростью 10 К/мин в условиях свободного доступа воздуха.

При экспериментальном изучении процессов термического разложения восстановителей определяли объемы и составы газовых фаз, образующихся при нагреве восстановителей до температуры 1173 К в атмосфере аргона. Исследования проводили с помощью экспериментальной установки, представленной на рис. 1.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Образцы для экспериментов готовили путем измельчения восстановителя и отсева фракции от $-0,125$ до $+0,050$. Полученный порошок массой 4 г помещали в керамическую лодочку и слегка уплотняли. Лодочку 3 с навеской помещали в центр кварцевой трубки 2, после чего систему герметизировали. Далее осуществляли продувку системы нейтральным газом при открытом атмосферном клапане 9 в течение 15 мин. Давление в системе поддерживали в диапазоне 5 – 15 мм в.ст. по показаниям U-образного манометра 6. После прекращения подачи нейтрального газа печь включали и нагревали до температуры 1273 К со скоростью 20 К/мин. Образующиеся газы вытесняли солевой раствор воды из газосборника 5. При достижении заданной температуры образец выдерживали в течение 15 мин до полного прекращения поступления воды в колбу 13, после чего перекрывали запорные клапаны 8 и 12. Объем образованного газа соответствовал объему воды в колбе 13.

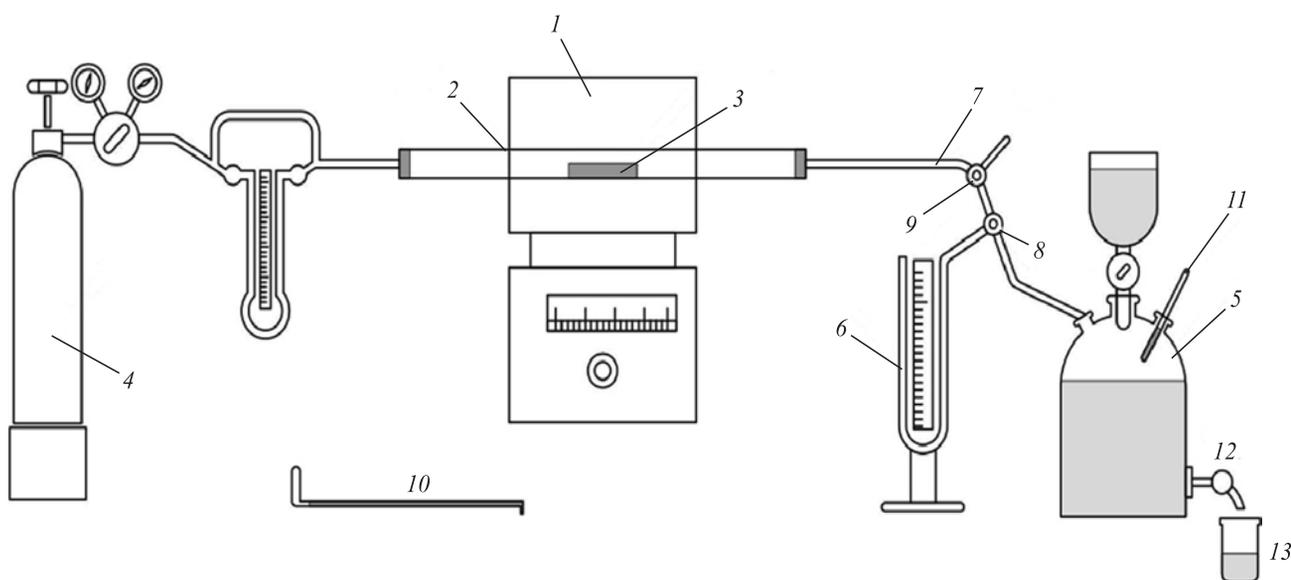


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по анализу газовой фазы:

1 – нагревательная печь; 2 – кварцевая трубка; 3 – керамическая лодочка с навеской шихты; 4 – баллон инертного газа (аргон); 5 – газосборник; 6 – U-образный манометр; 7 – стеклянная трубка; 8 – запорный клапан; 9 – атмосферный клапан; 10 – толкатель; 11 – термометр; 12 – кран; 13 – колба для сбора воды

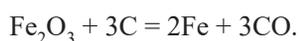
Fig. 1. Scheme of experimental installation for gas phase analysis:

1 – heating furnace; 2 – quartz tube; 3 – ceramic tube with charge attachment; 4 – inert gas cylinder (argon); 5 – gas collector; 6 – U-shaped pressure gauge; 7 – glass tube; 8 – shut-off valve; 9 – atmospheric valve; 10 – pusher; 11 – thermometer; 12 – tap; 13 – flask for water collecting

Для собранного газа фиксировали температуру термометром 11 и проводили вымещение газа через осушитель в рабочую камеру хроматографа. Анализ отобранных газов проводили на хроматографе ЛХМ-8Д.

При изучении процесса металлизации восстановительный обжиг осуществляли в печи Таммана при температурах 1173, 1273, 1373 и 1473 К и времени изотермической выдержки 30 – 80 мин.

Для исследования влияния температуры и длительности восстановительного обжига на процессы металлизации были изготовлены брикеты из железосодержащего концентрата, бурого, длиннопламенного угля и связующего. В качестве связующего использовали жидкое стекло. Содержание углерода в брикете было рассчитано на полное восстановление железа из железосодержащего концентрата:



Состав брикетов приведен в табл. 2.

Полученные брикеты (по одному) помещали в графитовый тигель, после чего тигель с брикетом накрывали графитовой крышкой. Для выхода избыточного количества газа в крышке предварительно проделывали отверстие.

Тигли с брикетами помещали в предварительно разогретую до температуры эксперимента печь. При достижении необходимого времени выдержки тигли с брикетами извлекали из печи и охлаждали на открытом воздухе. Полученные материалы подвергали химическому анализу.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе с использованием программного комплекса «Терра» было проведено исследование восстановительных свойств углей путем расчетов равновесных составов в диапазоне температур 373 – 1873 К. На рис. 2 приведены зависимости составов и объема газовой фазы, образующейся в результате выделения

Таблица 2

Состав экспериментальных брикетов

Table 2. Composition of experimental briquettes

Брикет	Восстановитель	Содержание, г, в 100 г смеси		Содержание элемента, %				
		концентрат	восстановитель	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Б	Бурый уголь	62,32	34,68	33,40	15,23	3,11	0,92	0,63
Д	Длиннопламенный уголь	67,35	29,65	35,38	15,45	3,05	0,86	0,62

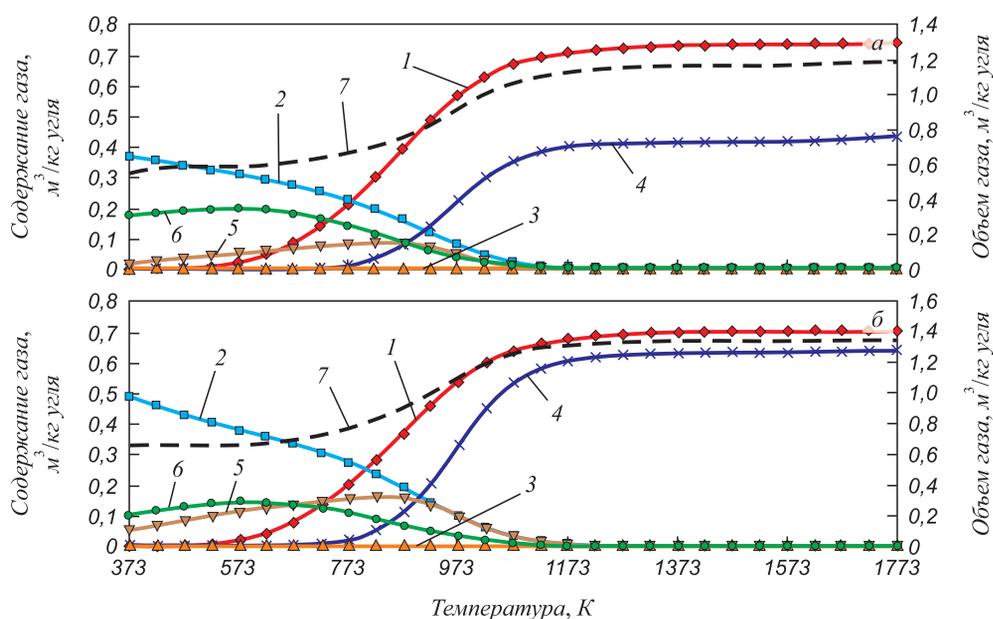


Рис. 2. Зависимости параметров равновесного состава и объема газовой фазы от температуры при нагреве углей марок Д (а) и 2Б (б): 1 – H₂; 2 – H₂O; 3 – N₂; 4 – CO; 5 – CO₂; 6 – CH₄; 7 – объем газа, м³

Fig. 2. Dependences of parameters of equilibrium composition and volume of the gas phase on temperature when heating coals of grades D (a) and 2B (b):

1 – H₂; 2 – H₂O; 3 – N₂; 4 – CO; 5 – CO₂; 6 – CH₄; 7 – volume of the gas, m³

летучих компонентов в процессе нагрева, от температуры для углей марок Д и 2Б. В температурном диапазоне 373 – 1173 К происходит снижение объемной концентрации водяного пара и метана, а также увеличение концентраций водорода и оксида углерода СО. При этих же температурах в системе в незначительных количествах присутствует оксид углерода СО₂, максимальная концентрация которого составляет 0,16 и 0,08 м³/кг при температуре 873 К для углей марок Д и 2Б.

При температуре 1173 К соединения Н₂О, СН₄ и СО₂ полностью исчезают, состав системы стабилизируется, газовая фаза состоит только из Н₂ и СО. Содержание оксида углерода СО при температурах выше 1173 К составляет 0,42 м³/кг для угля марки Д и 0,62 м³/кг для угля марки 2Б. Содержание водорода в газовой фазе для рассматриваемых марок угля практически одинаково и составляет примерно 0,7 м³/кг. Резкое увеличение объема газа начинается при температуре 673 К. При температуре 1173 К выделение летучих полностью заканчивается, объем газовой фазы с увеличением температуры не меняется и составляет 1,17 и 1,34 м³/кг угля марок Д и 2Б.

Далее были проведены исследования процесса твердофазного восстановления железа из концентрата, полученного в результате гидрометаллургического обогащения железомарганцевых руд, углями марок Д и 2Б. Расчеты проводили для 1 кг концентрата, расходы углей варьировали в диапазоне 0,1 – 0,7 кг/кг концентрата. Поскольку полученные ранее результаты термодинамического моделирования восстановительных процессов показали, что восстановление железа из железосодержащих материалов происходит при температурах выше 1073 К [14 – 18], то исследования прово-

дили в диапазоне от 1073 до 1773 К. Результаты расчетов показали, что в заданном интервале температура не влияет на процесс восстановления и количество восстановленного железа зависит только от расхода восстановителя. Зависимости степени восстановления железа от расхода угля различных марок при температуре 1473 К представлены на рис. 3, из которого следует, что необходимое количество угля марок Д и 2Б для полного восстановления железа из 1 кг руды составляет 0,30 и 0,55 кг. При этих расходах восстановителей в системе исчезают оксиды железа, а при увеличении расходов углей выше указанных значений масса восстановленного железа остается постоянной и составляет 0,58 кг/кг концентрата (рис. 3).

Результаты анализа углей, проведенные с помощью термического анализатора Setaram LabSys Evo, показаны на рис. 4, при построении графиков были использованы значения изменения массы (TG).

Результаты исследования показали, что процесс термического разложения исследуемых марок углей протекает согласно общим закономерностям и включает в себя две стадии: I – удаление гигроскопической и коллоидносвязанной влаги; II – резкое изменение массы угля, вызванное выделением летучих и продуктов газификации угля.

Для бурого угля стадия II начинается при температуре 716 К, то есть на 60 К ниже, чем термическое разложение длиннопламенного угля. Количество газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении бурого угля, существенно больше, чем при разложении длиннопламенного. Потеря массы бурого угля составила 90,6 %, длиннопламенного – 84,5 %. Процесс термического разложения длиннопламенного угля протекает менее интенсивно, чем бурого.

Результаты экспериментального изучения процессов термического разложения восстановителей показали, что объемы газовых фаз, образующихся при нагреве 1 г вос-

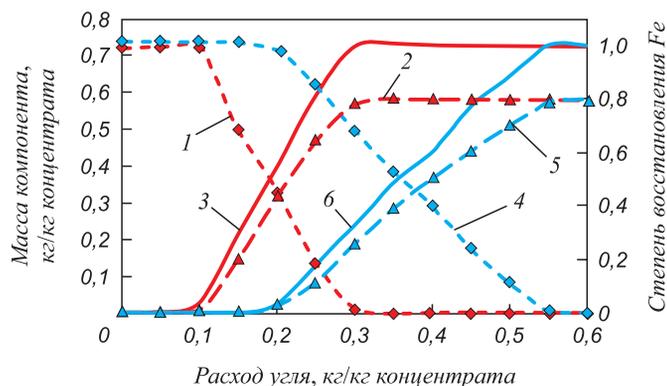


Рис. 3. Зависимости параметров восстановления железа из железосодержащего концентрата от расхода угля разных марок при температуре 1473 К:

1 – масса FeO (марка Д); 2 – масса Fe (марка Д); 3 – степень восстановления (марка Д); 4 – масса FeO (марка 2Б); 5 – масса Fe (марка 2Б); 6 – степень восстановления (марка 2Б)

Fig. 3. Dependences of parameters of iron reduction from iron-containing concentrate on consumption of coal of different grades at a temperature of 1473 K:

1 – weight of FeO (grade D); 2 – weight of Fe (grade D); 3 – reduction degree (grade D); 4 – weight of FeO (grade 2B); 5 – weight of Fe (grade 2B); 6 – reduction degree (grade 2B)

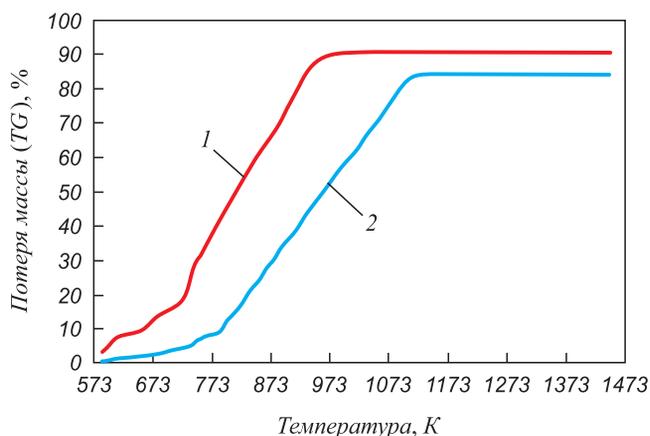


Рис. 4. Результаты термографического анализа углей:

1 – уголь марки 2Б; 2 – уголь марки Д

Fig. 4. Results of thermogravimetric analysis of coals:

1 – coal of grade 2B; 2 – coal of grade D

Т а б л и ц а 3

Содержание газовой фазы при нагреве восстановителей до температуры 1173 К в атмосфере аргона

Table 3. Content of gas phase when reducing agents are heated to a temperature of 1173 K in an argon atmosphere

Восстановитель	Содержание газа, %					
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
Уголь марки Д	10,73	16,03	66,01	4,86	2,36	–
Уголь марки 2Б	11,47	6,09	75,59	6,63	0,22	–

становителей до 1173 К в атмосфере аргона, для бурого и длиннопламенного углей составляют 1,20 и 0,85 л, что практически совпадает с расчетными данными (рис. 2). Составы газовых фаз представлены в табл. 3.

Анализ газов показал, что газовая фаза углей преимущественно состоит из водорода. Наибольшее количество водорода содержится в газовой фазе бурого угля, а наибольшее количество оксида углерода СО содержится в газовой фазе коксовой мелочи. Газы, образующиеся при термическом разложении углей, состоят преимущественно из смеси H₂ и СО (более 80 %), газ такого состава обладает высоким восстановительным потенциалом. Газы близкого состава (H₂ + СО = 90 ÷ 92 %) получают при каталитической конверсии природного газа по технологиям Midrex и HyL III, что позволяет предположить, что наряду с твердым углеродом в процессах восстановления железа из оксидов будут участвовать образующиеся газы [19].

Результаты исследований по определению оптимального количества восстановителя в шихтовых смесях при изучении процессов металлизации (табл. 4) показали, что при избытке восстановителя можно достичь практически полного (98 – 99 %) извлечения железа из концентрата.

Оптимальные соотношения компонентов железосодержащий концентрат: уголь:связующее в шихтовой смеси для брикетирования с применением бурого или длиннопламенного углей составляют 68:35:3 и 74:22:3. Такие соотношения соответствуют расходу бурого и длиннопламенного углей 51,4 и 29,7 кг/кг концентрата. Полученные результаты экспериментов по своим значениям близки к данным термодинамического моделирования.

Выводы

С использованием программного комплекса «Терра» проведено исследование восстановительных свойств углей (длиннопламенного марки Д и бурого марки 2Б) путем расчетов равновесных составов в диапазоне температур 373 – 1873 К, определены зависимости параметров равновесного состава газовой фазы от температуры при нагреве углей марок Д и 2Б. Изучен процесс термического разложения углей при нагреве. Установлено, что процесс термического разложения углей исследуемых марок протекает согласно общим закономерностям, при этом процесс термического разложения длиннопламенного угля протекает менее интенсивно в сравнении с бурым углем. В результате термодинамического моделирования и экспериментального изучения процесса восстановления железа из железного концентрата определены оптимальные расходы углей марок Д и 2Б при температуре 1473 К. Наилучшим восстановителем с минимальным удельным расходом является уголь длиннопламенный марки Д. При определении оптимального количества восстановителя в шихтовых смесях при изучении процессов металлизации установлено, что при избытке восстановителя можно достичь практически полного (98 – 99 %) извлечения железа из концентрата.

Т а б л и ц а 4

Усредненные результаты экспериментов по определению оптимального количества угля в шихтовой смеси

Table 4. Average results of experiments to determine the optimal amount of coal in charge mixture

Восстановитель	Количество восстановителя (C/C _{стех})	Содержание основных компонентов в продуктах металлизации, %			Степень металлизации, %
		Fe _{общ}	Fe _{мет}	C	
Бурый уголь	1,1	76,80	76,10	2,7	99,1
	1,0	79,10	77,40	2,5	97,9
	0,9	80,90	78,20	2,1	96,7
	0,8	83,50	79,10	2,1	94,7
Длиннопламенный уголь	1,1	81,10	80,90	2,1	99,8
	1,0	82,51	81,24	2,1	98,6
	0,9	84,81	82,30	1,9	97,0
	0,8	85,10	80,30	1,8	94,4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Rudyka V.V. Prospects of the technology of iron direct reduction in metallurgical production. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2017, no. 10, pp. 14–23. (In Russ.).
- Rutherford S.D., Kopfle J.T. Mesabi nugget: World's first commercial ITmk3® plant // *AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings*. 2009. Vol. 1. P. 177–185.
- Seki K., Tanaka H. Changes in Paradigm – Development of Iron & Steel Industry by Applying Coal Based DR Processes: Fastmelt® & ITmk3®. Kobe Steel Ltd, Tokyo. 2008. 37 p.
- Nagano K.I. The current status and future of iron ore and coal resources for Japanese steel mills // *Tetsu-to-Hagane*. 2004. Vol. 90. No. 2. P. 51–60. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.2_51
- Zhang Y.Y., Qi Y.H., Zou Z.S., Li Y.G. Development prospect of rotary hearth furnace process in China // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 746. P. 533–538. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.746.533>
- Wiesinger H., Eberle A., Siuka D., Freydorfer H., Böhm C. Status, realized improvements and future potentials of the Corex technology // *Stahl und Eisen*. 2002. Vol. 122. No. 6. P. 23–28. (In Germ.).
- Nobuhiko T. Development of iron-making technology // *Nippon Steel Technical Report*. 2012. No. 101. P. 79–88.
- Kirschen M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry // *Energy*. 2011. Vol. 36. No. 10. P. 6146–6155. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.050>
- Tanaka H., Miyagawa K., Harada T. Fastmet, Fastmelt, and ITmk3: Development of new coal-based ironmaking processes // *Direct from Midrex*. 2007/2008. P. 8–13.
- Nikitchenko T.V., Timofeeva A.S. Производство железа прямого восстановления // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2014. № 3. С. 46–50.
- Hryha E., Dudrová E. The sintering behaviour of Fe–Mn–C powder system, correlation between thermodynamics and sintering process, Mn distribution and microstructure // *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 534-536. Part 1. P. 761–764. <https://doi.org/10.4028/0-87849-419-7.761>
- Sheshukov O., Mikheenkov M., Vedmid L., Nekrasov I., Egiazyryan D. Mechanism of ion-diffusion solid-phase reduction of iron oxides of technogenic origin in the presence of the liquid phase and without it // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 12. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/met10121564>
- Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А., Ходосов И.Е. Разработка основ энергоэффективных процессов металлизации с использованием термодинамического моделирования // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 4. С. 237–244.
- Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Израильский А.О. Изучение возможности обогащения железомарганцевых руд Кузбасса // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2020. Т. 76. № 9. С. 904–909.
- Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
- Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах. В кн.: III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». 24–26 августа 2005. Алматы, Казахстан. Алматы: Казак университети, 2005. С. 52–57.
- Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А. Моделирование и оптимизация условий и режимов процессов прямого восстановления металлов. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2019. 182 с.
- Ходосов И.Е., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Рыбенко И.А. Моделирование твердофазного восстановления железа каменными углями. В кн.: *Современные проблемы электрометаллургии*
- Rutherford S.D., Kopfle J.T. Mesabi nugget: World's first commercial ITmk3® plant. *AISTech – Iron and Steel Technology Conference Proceedings*. 2009, vol. 1, pp. 177–185.
- Seki K., Tanaka H. *Changes in Paradigm – Development of Iron & Steel Industry by Applying Coal Based DR Processes: Fastmelt® & ITmk3®*. Kobe Steel Ltd, Tokyo, 2008, 37 p.
- Nagano K.I. The current status and future of iron ore and coal resources for Japanese steel mills. *Tetsu-to-Hagane*. 2004, vol. 90, no. 2, pp. 51–60. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.2_51
- Zhang Y.Y., Qi Y.H., Zou Z.S., Li Y.G. Development prospect of rotary hearth furnace process in China. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 746, pp. 533–538. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.746.533>
- Wiesinger H., Eberle A., Siuka D., Freydorfer H., Böhm C. Status, realized improvements and future potentials of the Corex technology. *Stahl und Eisen*. 2002, vol. 122, no. 6, pp. 23–28. (In Germ.).
- Nobuhiko T. Development of iron-making technology. *Nippon Steel Technical Report*. 2012, no. 101, pp. 79–88.
- Kirschen M., Badr K., Pfeifer H. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry. *Energy*. 2011, vol. 36, no. 10, pp. 6146–6155. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.050>
- Tanaka H., Miyagawa K., Harada T. Fastmet, Fastmelt, and ITmk3: Development of new coal-based ironmaking processes. *Direct from Midrex*. 2007/2008, pp. 8–13.
- Nikitchenko T.V., Timofeeva A.S. Production of direct reduction iron. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2014, no. 3, pp. 46–50. (In Russ.).
- Hryha E., Dudrová E. The sintering behaviour of Fe–Mn–C powder system, correlation between thermodynamics and sintering process, Mn distribution and microstructure. *Materials Science Forum*. 2007, vol. 534-536, part 1, pp. 761–764. <https://doi.org/10.4028/0-87849-419-7.761>
- Sheshukov O., Mikheenkov M., Vedmid L., Nekrasov I., Egiazyryan D. Mechanism of ion-diffusion solid-phase reduction of iron oxides of technogenic origin in the presence of the liquid phase and without it. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 12, pp. 1–12. <https://doi.org/10.3390/met10121564>
- Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A., Khodosov I.E. Development of the principles of energy efficient processes of metalization using thermodynamic modeling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 4, pp. 237–244. (In Russ.).
- Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A., Izrail'skii A.O. Possibility of dressing of Kuzbass ferromanganese ores. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2020, vol. 76, no. 9, pp. 904–909. (In Russ.).
- Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. *Thermodynamic Modeling in High-Temperature Inorganic Systems*. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
- Trusov B.G. TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures. In: *The 3rd Int. Symp. "Combustion and Plasmochimistry"*. August 24–26, 2005. Almaty, Kazakhstan. Almaty: Kazak universiteti, 2005, pp. 52–57. (In Russ.).
- Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A. *Modeling and Optimization of Conditions and Modes of Direct Metal Reduction*. Novokuznetsk: SibSIU, 2019, 182 p. (In Russ.).
- Khodosov I.E., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Rybenko I.A. Modeling of solid-phase reduction of iron by black coals. In: *Proceedings of the 16th Int. Conf. "Modern Problems of Steel Electrometal-*

стали. Мат. XVI междунар. конф. в 2-х ч. Магнитогорск: изд. Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), 2015. С. 210–214.

19. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. *Металлургия железа*. М.: Металлургия, 2007. 464 с.

lurgy”. Magnitogorsk: izd. South-Ural State Iniversity, 2015, pp. 210–214. (In Russ.).

19. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Iron Metallurgy*. Moscow: Metallurgiya, 2007, 464 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Инна Анатольевна Рыбенко, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой прикладных информационных технологий и программирования, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-1679-0839

E-mail: rybenkoi@mail.ru

Ольга Ивановна Нохрина, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-8591-1481

E-mail: nvi52@mail.ru

Ирина Дмитриевна Рожихина, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0001-6233-504X

E-mail: rojihina_id@mail.ru

Марина Анатольевна Голодова, к.т.н., доцент кафедры архитектуры, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: golodova_ma@mail.ru

Илья Евгеньевич Ходосов, к.т.н., инженер, ЗАО «Север Минералс»

ORCID: 0000-0003-0935-369X

E-mail: Khodosov@mail.ru

Inna A. Rybenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Applied Information Technology and Programming, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0003-1679-0839

E-mail: rybenkoi@mail.ru

Ol'ga I. Nokhrina, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0002-8591-1481

E-mail: nvi52@mail.ru

Irina D. Rozhikhina, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

ORCID: 0000-0001-6233-504X

E-mail: rojihina_id@mail.ru

Marina A. Golodova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Architecture, Siberian State Industrial University

E-mail: golodova_ma@mail.ru

Il'ya E. Khodosov, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, CJSC “Sever Minerals”

ORCID: 0000-0003-0935-369X

E-mail: Khodosov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021
После доработки 20.04.2021
Принята к публикации 12.05.2021

Received 30.03.2021
Revised 20.04.2021
Accepted 12.05.2021



Оригинальная статья

УДК 620.18

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-736-746



СТРУКТУРА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCoCrFeNi ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ ПО СХЕМЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И. В. Иванов, К. И. Эмурлаев, А. А. Руктуев, А. Г. Тюрин, И. А. Батаев

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

Аннотация. Изучены структура и свойства высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi после литья, деформации в холодном состоянии и термической обработки. Слитки исследуемых сплавов получены методом аргонодугового переплава. С целью обеспечения гомогенного химического состава по объему слитка осуществлялся его восьмикратный переплав. Для проведения механических испытаний из слитков электронным методом вырезали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 8 мм. В дальнейшем образцы подвергались одноосному сжатию на 5, 11 и 23 %. В ходе испытаний регистрировали кривые сжатия, на основании которых рассчитывали предел пропорциональности анализируемых сплавов. Согласно полученным результатам для сплава AlCoCrFeNi после литья характерно высокое (1262 ± 68 МПа) значение предела пропорциональности. Высокотемпературный отжиг и термические исследования проводили с использованием термогравиметрического анализатора. Термические исследования проводили в циклическом режиме (3 цикла, включающих нагрев до 1200 °С со скоростью 20 °С/мин и охлаждение со скоростью 20 °С/мин). Высокотемпературный отжиг проводили при температуре 1200 °С в течение 5 ч. Выявлено, что высокотемпературный отжиг литых сплавов способствует гомогенизации материала и устраняет дендритные построения. Для исследуемого сплава характерна ограниченная пластичность, а межзеренные границы являются эффективными барьерами, препятствующими распространению трещин. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что пластическая деформация оказывает существенное влияние на характер развития релаксационных процессов при термической обработке деформированного материала. Повышение степени деформации материала сопровождается ускорением процессов заживления дефектов кристаллического строения.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, пластическая деформация, отжиг, заживление дефектов, термический анализ, микротвердость

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 20-73-10215 «In-situ исследование эволюции дислокационной структуры пластически деформированных высокоэнтропийных сплавов в условиях действия высоких давлений и температур с применением синхротронного излучения».

Для цитирования: Иванов И.В., Эмурлаев К.И., Руктуев А.А., Тюрин А.Г., Батаев И.А. Структура высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi после деформации по схеме одноосного сжатия и термической обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 736–746. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-736-746>

Original article

STRUCTURE OF AlCoCrFeNi HIGH-ENTROPY ALLOY AFTER UNIAXIAL COMPRESSION AND HEAT TREATMENT

I. V. Ivanov, K. I. Emurlaev, A. A. Ruktuev, A. G. Tyurin, I. A. Bataev

Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

Abstract. In this study, we discuss the structure and properties of high-entropy AlCoCrFeNi alloy after casting, cold deformation, and heat treatment. Ingots of the investigated alloys were obtained by arc melting method in argon atmosphere. In order to ensure a homogeneous chemical composition, ingots were remelted several times. Cylindrical samples of 5 mm in diameter and 8 mm in height were cut from ingots by electrospark method for mechanical tests. Subsequently, samples were subjected to uniaxial compression by 5, 11, and 23 %. During the tests, compression curves were recorded, and limit of proportionality of the analyzed alloys was calculated. High-temperature annealing and thermal studies were performed using thermogravimetric analyzer. Thermal studies were carried out in a cyclic mode (3 cycles, including heating up to 1200 °C at a rate of 20 °C/min and cooling at a rate of 20 °C/min). High-temperature annealing was carried out at a temperature of 1200 °C for 5 hours. Such annealing of cast alloys promotes material homogenization and eliminates dendritic structure. The alloy presents limited plasticity. Grain boundaries are effective barriers preventing crack propagation. The studies indicate that plastic deformation has a significant effect on development of relaxation processes during subsequent heat treatment. An increase in strain during the compression leads to a higher rate of healing processes of defects in crystal structure.

Keywords: high-entropy alloys, plastic deformation, annealing, defect healing, thermal analysis, microhardness

Funding: The work was supported within the Russian Science Foundation research project No. 20-73-10215 “In-situ study of the evolution of dislocation structure of plastically deformed high-entropy alloys under high-pressures and temperatures using synchrotron radiation”.

For citation: Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Ruktuev A.A., Tyurin A.G., Bataev I.A. Structure of AlCoCrFeNi high-entropy alloy after uniaxial compression and heat treatment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 736–746. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-736-746>

ВВЕДЕНИЕ

Во многих случаях высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС) определяют как класс материалов, для которых характерен кристаллографический порядок с одновременной химической разупорядоченностью. Активные исследования таких сплавов начаты в первом десятилетии XXI века. Именно в это время основные концепции создания первого поколения ВЭС получили широкий резонанс в научном сообществе. Под первым поколением ВЭС изначально подразумевались сплавы, обладающие однофазной структурой и состоящие преимущественно из пяти или более компонентов, взятых в эквиатомном соотношении [1 – 9]. К таким сплавам можно отнести, например, сплавы CoCrFeMnNi (ГЦК), AlCoCrFeNi (ОЦК) и GdHoLaTbY (ГПУ). Однако отмеченное определение не относится к строгим. Так, например, ряд сплавов системы $Al_xCoCrFeNi$ не является эквиатомным, однако также относится к первому поколению ВЭС.

Пятикомпонентные сплавы $Al_xCoCrFeNi$ привлекают особое внимание исследователей тем, что в зависимости от элементного состава они могут находиться в различном структурном состоянии [10, 11]. Так, согласно первым работам W.R. Wang с соавторами [12] при различном содержании алюминия в этой группе сплавов возможно формирование как ГЦК, так и ОЦК фаз. Последующие работы, выполненные этой же группой исследователей, свидетельствуют о том, что фазовый состав сплавов $Al_xCoCrFeNi$ может оказаться гораздо более сложным. Так, согласно проведенным в работе [13] исследованиям оказалось, что эквиатомный сплав AlCoCrFeNi, считавшийся ранее однофазным, в действительности таковым не является. Для литой структуры этого сплава характерно наличие двух кубических фаз, формирующихся в процессе спинодального распада сплава: разупорядоченной ОЦК фазы (A2 в обозначениях Strukturbericht; пространственная группа симметрии (ПГС) $Im\bar{3}m$) и упорядоченной сверхструктуры типа B2 (ПГС $Pm\bar{3}m$). Помимо различий в порядке расположения разнородных атомов указанные фазы также различаются химическим составом. Для A2-фазы характерно повышенное содержание железа и хрома, в то время как B2-фаза отличается более высоким содержанием алюминия и никеля [14 – 17]. Повышенная концентрация железа и хрома в составе разупорядоченной фазы приводит к тому, что при температуре, близкой к 600 °С, имеет место фазовый переход с образованием интерметаллида FeCr (σ -фаза, ПГС $P4_2/mnm$). Дальнейший рост температуры приблизительно до 1000 °С приводит к образованию смеси $Fm\bar{3}m$ и $Pm\bar{3}m$ фаз.

К настоящему времени опубликованы работы по исследованию структурных преобразований в сплаве AlCoCrFeNi в условиях печного нагрева, пластической деформации, твердофазного спекания порошков [18], а также при воздействии высоких давлений и температур [7]. Вместе с тем релаксационные процессы, сопровождающиеся залечиванием дефектов дислокационного происхождения и рекристаллизацией при термической обработке пластически деформированного сплава AlCoCrFeNi, не отражены. В настоящей работе приведены результаты исследований микроструктуры, термического анализа и механических испытаний сплава AlCoCrFeNi в литом состоянии, а также после деформации по схеме одноосного сжатия и нагрева.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Объектами исследования являлись слитки высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi, полученные методом дугового переплава технически чистых одноэлементных материалов. Выплавку выполняли в печи Buehler ArcMelter AM. В процессе переплава слиток находился в медном водоохлаждаемом тигле. С целью обеспечения однородности элементного состава по объему слитка осуществляли его восьмикратный переплав в атмосфере высокочистого аргона. Конечная масса каждого слитка составляла $19,955 \pm 0,003$ г. Потеря массы при выплавке материала не превышала 0,3 %.

После выплавки проводили анализ фазового состава слитков методом дифракции рентгеновского излучения. Исследования были выполнены на $\theta - \theta$ дифрактометре ARL X'TRA в медном $K_\alpha 1,2$ -излучении в диапазоне углов 25 – 100° при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 40 мА.

Для проведения испытаний на одноосное сжатие из слитков электроискровым методом вырезали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 8 мм. Образцы деформировали осадкой на универсальной электромеханической установке Instron 3369 на 5,11 и 23 %. В ходе испытаний регистрировали кривые сжатия, на основании которых рассчитывали предел пропорциональности (максимальное механическое напряжение, при котором деформация прямо пропорциональна приложенной силе) (σ_{III}) анализируемых материалов.

Для проведения термического анализа использовали термогравиметрический анализатор Hitachi STA 7300. Исследования проводили в циклическом режиме (3 цикла, каждый из которых включал нагрев до 1200 °С со скоростью 20 °С/мин и последующее охлаждение со скоростью 20 °С/мин). На стадиях нагрева регистриро-

вали сигналы термопары. Термическому анализу подвергали образцы, находившиеся в литом (недеформированном) состоянии, а также образцы после холодной пластической деформации. Выполняли оценку количества тепла, выделенного деформированным образцом на каждой стадии нагрева и недеформированным образцом. Предполагали, что сравнительный анализ позволяет отделить тепловые эффекты, обусловленные залечиванием дефектов деформационного происхождения, от других эффектов, имеющих место при нагреве сплава AlCoCrFeNi.

Структурные исследования образцов проводили методами световой микроскопии на металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Z1m и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Перед исследованиями металлографические шлифы подвергали травлению раствором, состоящим из 10 г сульфата меди (II), 50 мл соляной кислоты и 50 мл воды.

Микроструктурному анализу подвергали образцы, находящиеся:

- в литом состоянии;
- в состоянии после литья и последующей пластической деформации со степенями обжатия 11 и 23 %;
- в состоянии после литья и последующего отжига в течение 5 ч при 1200 °С и охлаждения с печью;
- в состоянии после литья, пластической деформации сжатием и последующего отжига в течение 5 ч при 1200 °С и охлаждения с печью;
- в состоянии после литья, пластической деформации сжатием и последующего трехкратного нагрева до 1200 °С в термигравиметрическом анализаторе без выдержки при высокой температуре.

Элементный состав материалов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием детектора Oxford Instruments X-Act.

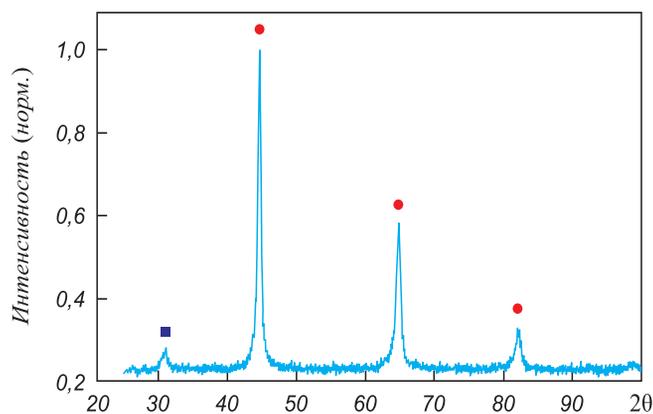


Рис. 1. Дифрактограмма высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi в литом состоянии:
■ – B2 ($Pm\bar{3}m$); ● – A2 ($Im\bar{3}m$)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of as-cast AlCoCrFeNi high-entropy alloy:
■ – B2 ($Pm\bar{3}m$); ● – A2 ($Im\bar{3}m$)

Микротвердость образцов оценивали с использованием полуавтоматического прибора Wolpert Group 402MVD по методу Виккерса. Нагрузка на четырехгранный алмазный индентор составляла 0,98 Н, время нагружения – 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для эквиатомного сплава AlCoCrFeNi характерно наличие двух кубических фаз: разупорядоченной A2 и сверхструктурной B2. Этот факт был подтвержден с использованием рентгенофазового анализа (рис. 1). Наиболее интенсивные дифракционные максимумы на рентгенограмме разупорядоченной и упорядоченной фаз практически совпадают. В позиции $2\theta \approx 31^\circ$ наблюдается слабый пик, характерный для плоскости (100), который является запрещенным для разупорядоченных ОЦК структур, но появляется при формировании сверхструктурной B2 фазы.

Согласно результатам испытаний на сжатие (рис. 2) для сплава AlCoCrFeNi после литья характерен высокий предел пропорциональности (1262 ± 68 МПа). Данные различных исследовательских групп свидетельствуют о том, что этот сплав имеет наибольшие прочностные характеристики среди материалов системы $Al_xCoCrFeNi$ ($x \leq 1,0$) [19 – 22]. Согласно классическим представлениям это напрямую связано с более высокими значениями энергии образования дефектов упаковки ОЦК решетки по сравнению с ГЦК.

После выплавки слиток состоит из крупных полигональных кристаллитов, для которых характерна дендритная ликвация (рис. 3, а, б). Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в светлых участках (оси дендритов) наблюдается повышенное содержание железа и хрома, тогда как в более темных участках,

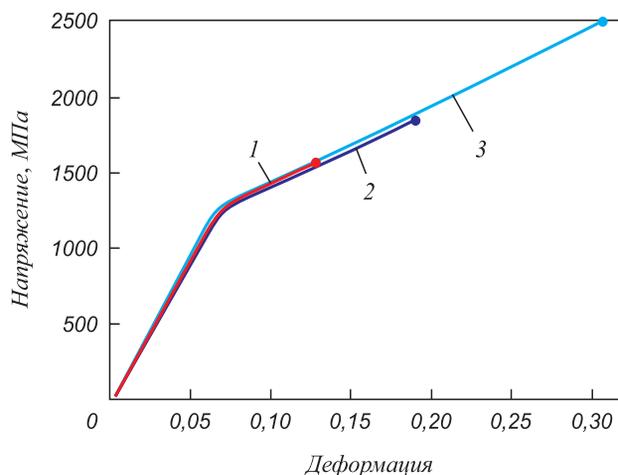


Рис. 2. Кривые напряжение – деформация, зафиксированные при сжатии образцов из сплава AlCoCrFeNi при $\epsilon = 5\%$ (1), $\epsilon = 11\%$ (2) и $\epsilon = 23\%$ (3)

Fig. 2. Stress-strain curves during compression of AlCoCrFeNi alloy samples at $\epsilon = 5\%$ (1), $\epsilon = 11\%$ (2) and $\epsilon = 23\%$ (3)

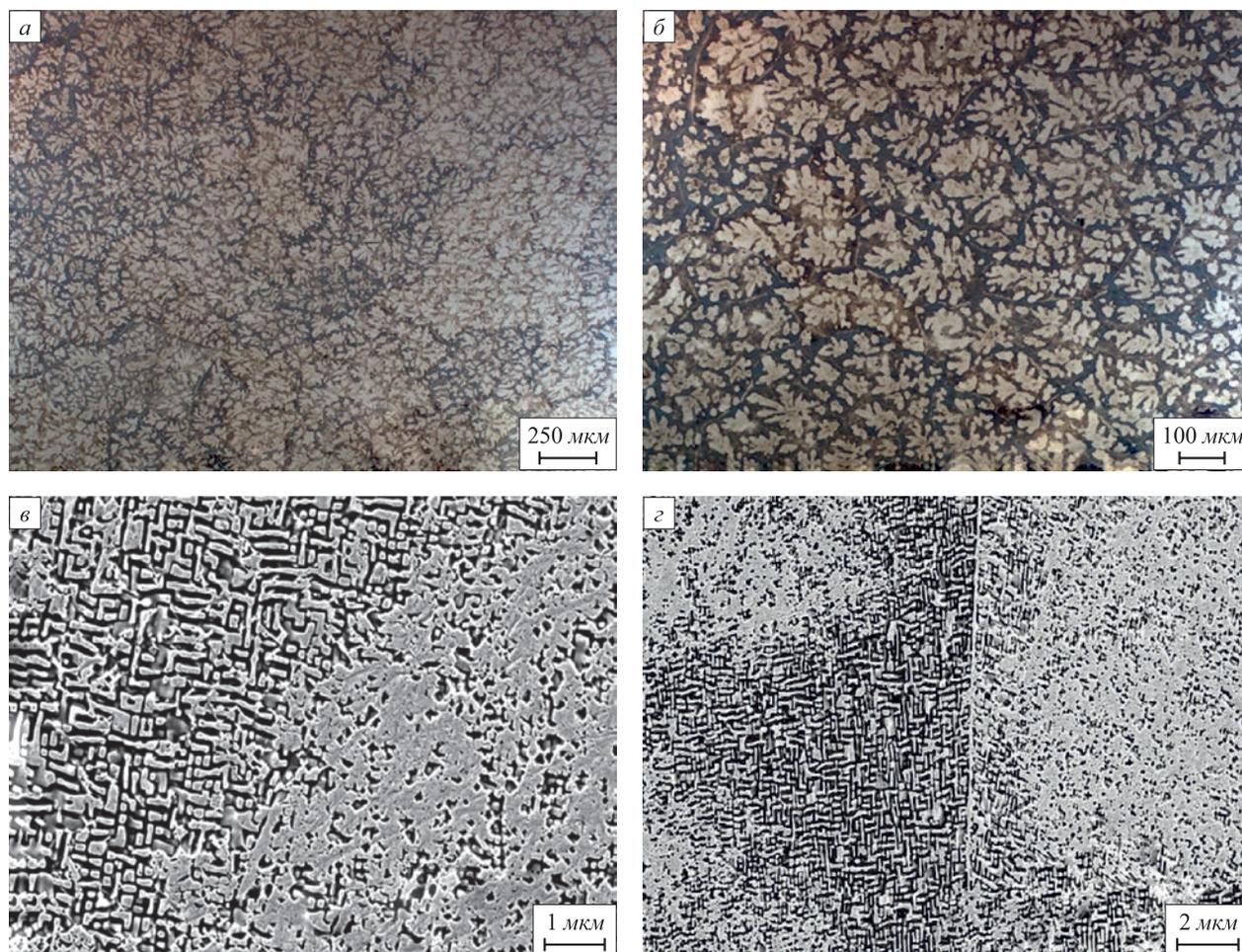


Рис. 3. Структура сплава AlCoCrFeNi в литом состоянии. Результаты световой микроскопии (а, б) и сканирующей электронной микроскопии (в, г)

Fig. 3. Structure of as-cast AlCoCrFeNi alloy. Optic microscopy (a, b) and scanning electron microscopy (c, d)

которые соответствуют междендритному пространству, зафиксировано повышенное содержание алюминия и никеля. Повышенное содержание хрома в дендритах обуславливает их меньшую травимось и поэтому на металлографических изображениях они выглядят светлыми. Это обстоятельство свидетельствует также о том, что для осей дендритов характерна более высокая доля разупорядоченной A2 фазы.

В соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, в, г) как для ветвей дендритов, так и для междендритных зон характерно присутствие обеих фаз (A2 и B2), однако в более светлых, обогащенных хромом и железом ветвях дендритов содержание A2 фазы существенно выше. Кроме того, A2 фаза выделяется в виде тонкой прослойки (толщиной примерно 100 нм), окаймляющей междендритные границы (рис. 3, г). Выделение A2 фазы в виде тонких прослоек по междендритным границам является вполне ожидаемым, поскольку диффузия вдоль междендритных границ протекает существенно быстрее. Малая толщина образующихся прослоек обусловлена высокой скоростью охлаждения слитка, находящегося на водоохлаждаемом

медном тигле.

При осадке образцов на 11 и 23 % в их объеме формируются трещины, которые могут распространяться вдоль междендритных границ (рис. 4, а) или пересекать тело зерен (рис. 4, б – г). Представленные изображения свидетельствуют о том, что существуют определенные кристаллографические плоскости, вдоль которых формирование трещин в сплаве AlCoCrFeNi существенно облегчено. При этом границы зерен являются эффективными барьерами, сдерживающими рост трещин. При металлографических исследованиях неоднократно наблюдалось формирование групп параллельных трещин, ограниченных в пределах одного зерна. Характерный пример представлен на рис. 4, г. При определенных ориентировках двух соседних зерен возможно проникновение трещин из одного зерна в соседние (рис. 4, б, в).

Особый интерес представляют результаты исследований материалов, подвергнутых термической обработке. При изучении образцов литого и недеформированного сплава AlCoCrFeNi, подвергнутых отжигу в течение 5 ч при температуре 1200 °С, зафиксировано несколько

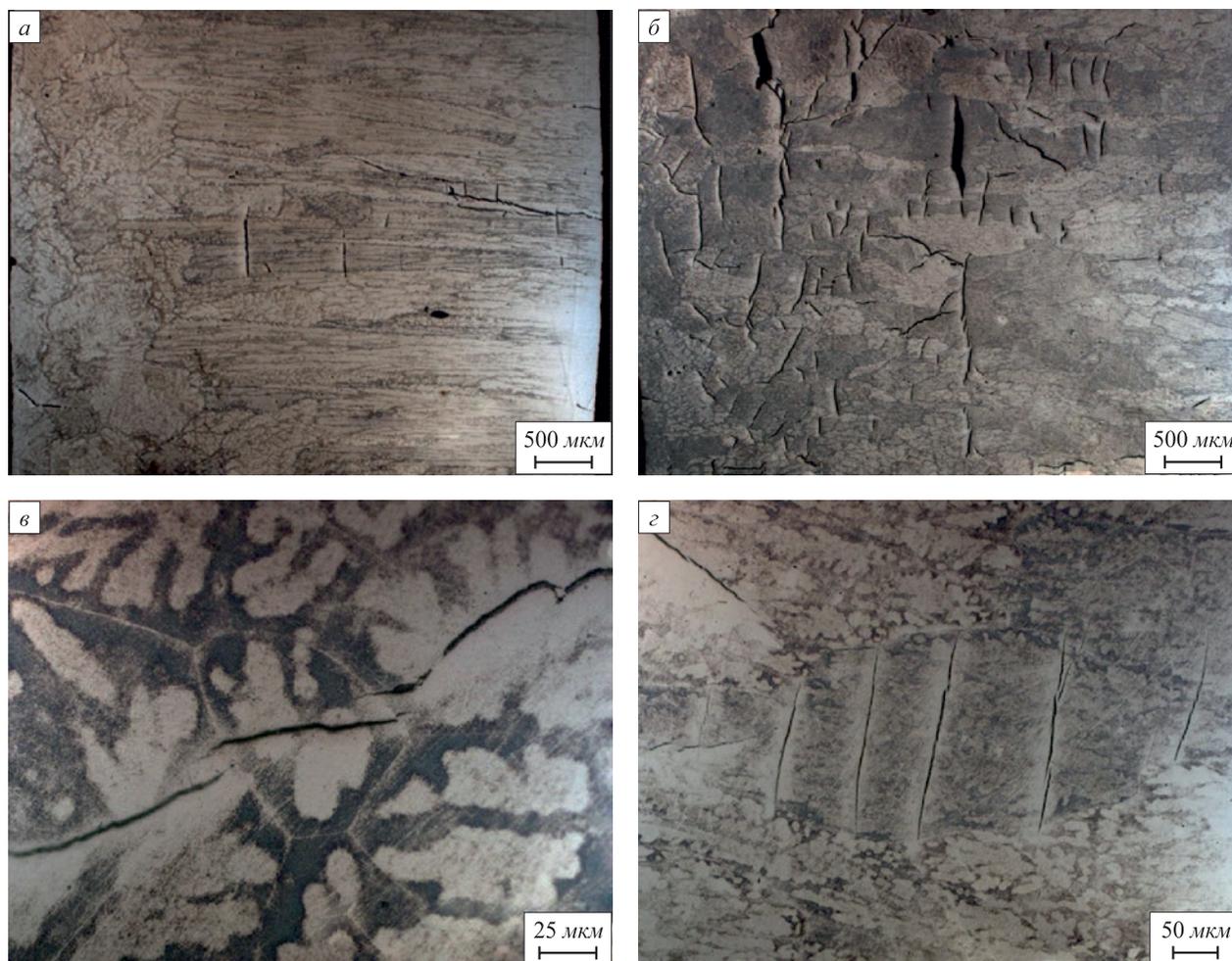


Рис. 4. Дефектное строение образцов после деформации со степенью обжатия 11 % (а) и 23 % (б–г)

Fig. 4. Defective structure of the samples after deformation with compression of 11 % (a) and 23 % (б–г)

особенностей (рис. 5). Во-первых, результатом диффузионного перераспределения элементов в процессе отжига является устранение дендритной ликвации, наблюдавшейся в сплаве после литья (рис. 5, а). Внутри зерен присутствуют упорядоченная и разупорядоченная фазы, которые формируют сложную структуру пластинчатого типа (рис. 5, б, г). Характерный узор, образуемый темными и светлыми полосами, является результатом закономерного сочетания пластины разнородных фаз. Второй особенностью является тот факт, что прослойка А2 фазы, окаймляющая межзеренные границы, после отжига становится существенно шире: до 5 мкм (рис. 5, в). Причиной этого является гомогенизация состава сплава, а также относительно низкая скорость охлаждения материала после отжига, в результате чего процессы расслоения, контролируемые диффузией, успевают развиться в большей степени, чем после литья и охлаждения слитка в медном тигле.

В отличие от отожженных недеформированных слитков в образцах после обжатия и последующего отжига наблюдается более хаотичное распределение разнородных фаз. При этом пластины отдельных

структурных составляющих существенно искривлены (рис. 6, а). Очевидно, что процесс пластической деформации и последующая релаксация дефектов при отжиге приводят к изменению морфологии выделяющихся фаз. Вероятно, в деформированных и более дефектных кристаллитах формирование закономерного узора (подобного тому, что наблюдается на рис. 5) затруднено. Можно также отметить, что вдоль межзеренных границ (рис. 6, б), а также у поверхностей трещин (рис. 6, в, г) формируются широкие прослойки А2 фазы.

Трехкратный нагрев деформированных образцов до 1200 °С также сопровождается существенными изменениями их структуры (рис. 7). Происходящие при этом структурные преобразования близки к изменениям, имеющим место при длительном однократном нагреве деформированных образцов. В то же время наблюдаются и некоторые различия. Так, например, после трехкратного отжига прослойки А2 фазы формируются вдоль межзеренных границ, однако отсутствуют у вблизи имевшихся трещин (рис. 7, в, г). Причина этого может быть связана с кратковременностью пребывания образцов при высоких температурах и недостатком

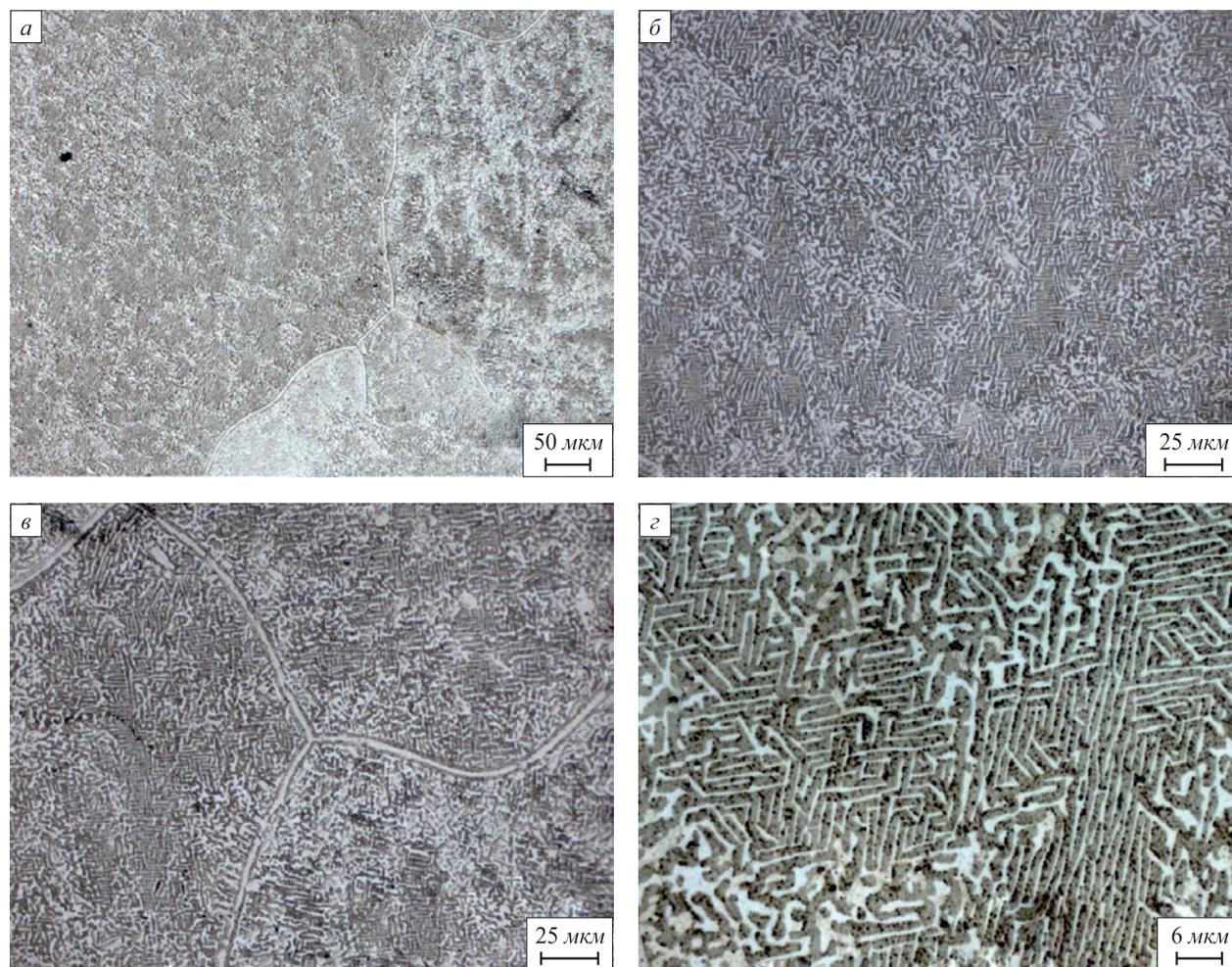


Рис. 5. Структура литого сплава после отжига при 1200 °С в течение 5 ч

Fig. 5. Structure of as-cast alloy after 5-hours annealing at 1200 °C

времени, необходимого для протекания диффузионных процессов.

Пластическая деформация образцов приводит к повышению микротвердости анализируемого материала (от 506 ± 5 HV в состоянии после литья до 630 ± 12 HV после деформации со степенью 23 %) (рис. 8). Как и следовало ожидать, микротвердость сплава тем выше, чем больше степень пластической деформации образцов. Таким образом, в условиях деформационного воздействия поведение ВЭС AlCoCrFeNi существенно не отличается от поведения большинства металлических сплавов.

Результатом отжига образцов является снижение их микротвердости. Наиболее заметен этот эффект при термической обработке недеформированного образца. После отжига в течение 5 ч его микротвердость достигает 418 ± 16 HV. Наблюдаемое экспериментально снижение микротвердости обусловлено, вероятно, огрублением структурных составляющих. Анализируя микротвердость деформированных и отожженных образцов, можно отметить следующее. Во-первых, повышение степени обжатия приводит к снижению

микротвердости сплава в процессе его отжига. Это означает, что процессы структурно-фазовых преобразований в более деформированных образцах при прочих равных условиях развиваются существенно быстрее. Во-вторых, длительная высокотемпературная выдержка в сочетании со спокойным охлаждением образца в печи приводит к более заметному снижению микротвердости по сравнению с кратковременной трехкратной термической обработкой. Таким образом, для завершения процессов структурно-фазовых преобразований в сплаве AlCoCrFeNi требуется значительное время, что обусловлено, вероятно, низким коэффициентом диффузии, характерным для ВЭС. В-третьих, разброс значений микротвердости в деформированных и отожженных образцах существенно больше, чем в образцах после литья и отжига. Такое поведение материала может объясняться менее равномерным распределением структурных составляющих по объему материала, а также неполным устранением дефектов, возникших на этапе пластической деформации.

Экспериментальные данные, полученные методом термического анализа, свидетельствуют о том, что

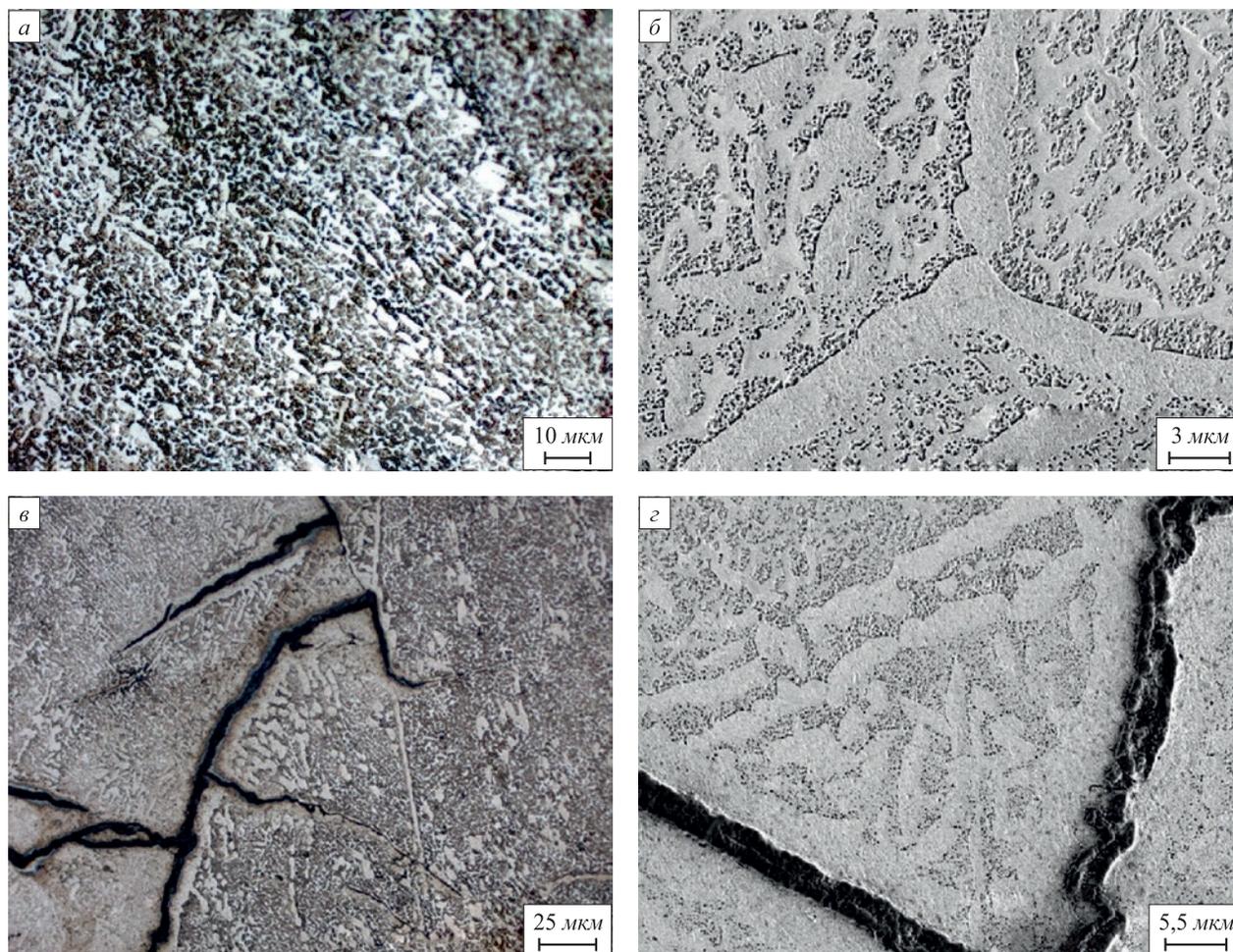


Рис. 6. Структура образцов сплава AlCoCrFeNi, деформированного со степенью 23 %, после отжига в течение 5 ч при температуре 1200 °С. Результаты световой микроскопии (а, в) и сканирующей электронной микроскопии (б, г)

Fig. 6. Structure of AlCoCrFeNi alloy samples deformed with 23 % after 5-hour annealing at 1200 °C. Optic microscopy (a, в) and scanning electron microscopy (б, г)

нагрев деформированных образцов сопровождается значительным выделением тепла (рис. 9). Очевидно, что в процессе отжига сплав стремится к состоянию термодинамического равновесия путем структурных преобразований и развития релаксационных процессов, сопровождающихся выделением энергии, накопленной вблизи дефектов кристаллического строения. Установлено, что при исследовании всех деформированных образцов количество тепла, выделяемого в процессе термического анализа, превышает значения, соответствующие литым (недеформированным) сплавам. Характер структурных преобразований, развивающихся в процессе нагрева, определяется степенью обжатия образцов. В материале, деформированном со степенью 11 %, релаксационные процессы продолжаются в течение всех трех термических циклов. В материале, деформированном с большей степенью (23 %), процессы залечивания дефектов наиболее активны на первой стадии нагрева, а на последующих стадиях они в значительной степени затухают. На последнем цикле термического воздействия

количество выделенного тепла лишь на 5 % выше по сравнению с недеформированным образцом. Таким образом, релаксационные процессы в структуре материала, деформированного с более высокой степенью, развиваются быстрее. Однако суммарное значение энергии, выделенной в исследуемых сплавах за три стадии нагрева, совпадает и составляет примерно 58 % относительно литого состояния.

Выводы

Структура высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi, полученного методом аргоно-дугового переплава технически чистых одноэлементных материалов, представлена полигональными кристаллитами и характеризуется проявлением дендритной ликвации. Отжиг в течение 5 ч при температуре 1200 °С способствует гомогенизации материала и устраняет дендритные построения. Результатом высокотемпературного отжига сплава является формирование гетерофазной структуры, элементами которой являются пластины A2 и B2

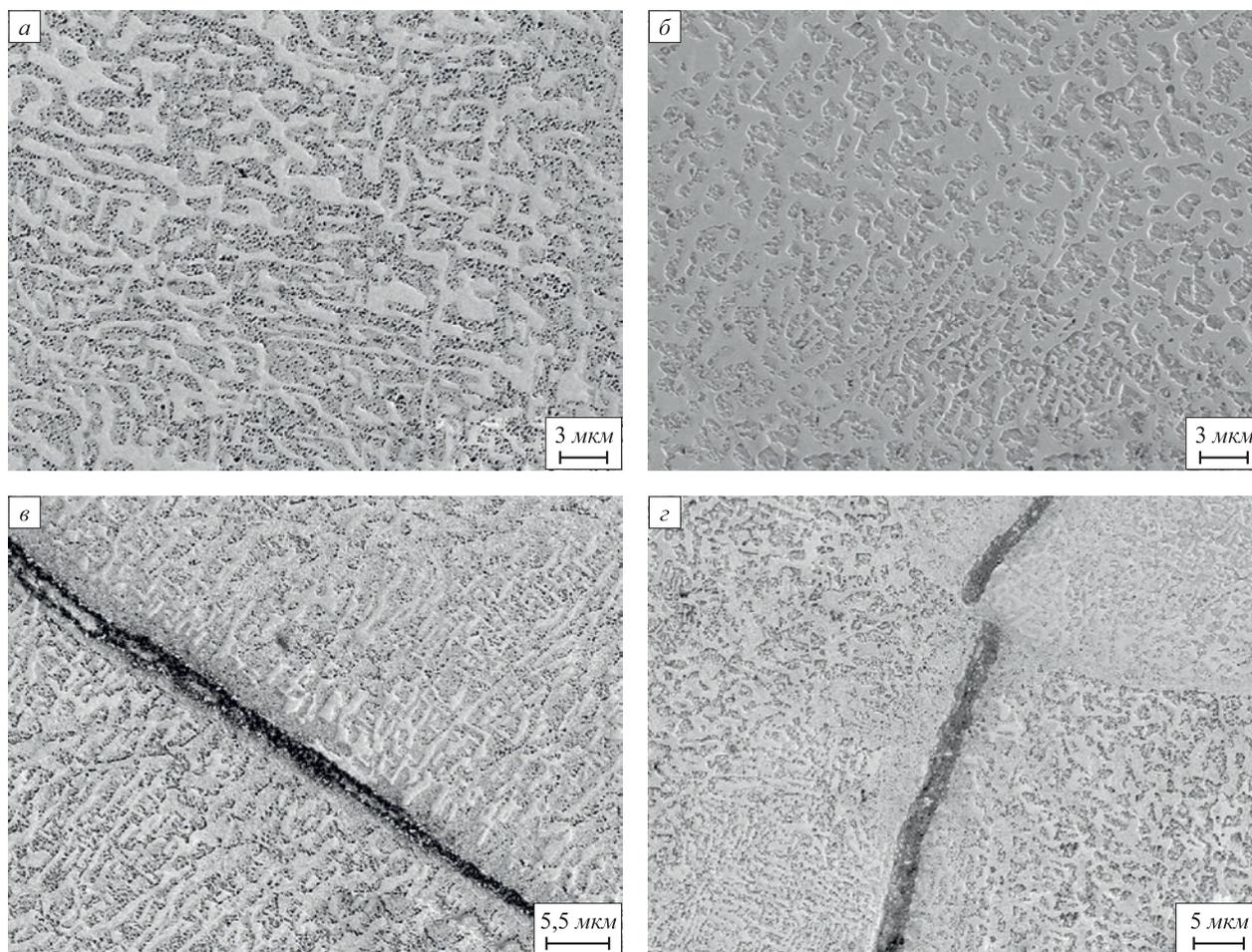


Рис. 7. Структура деформированных образцов со степенью обжатия 11 % (а, в) и 23 % (б, г) после трехкратной термической обработки

Fig. 7. Structure of deformed alloys with compression of 11 % (a, в) and 23 % (б, г) after three times heat treatment

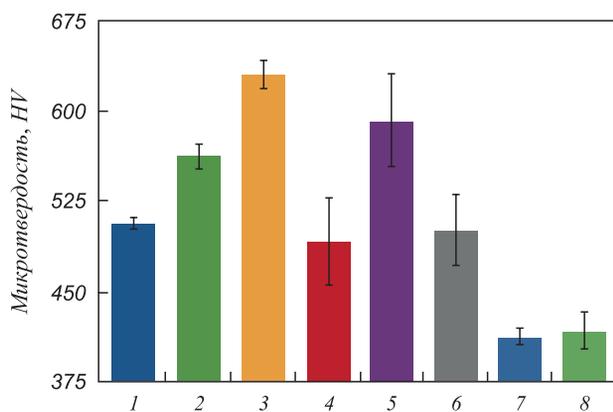


Рис. 8. Микротвердость исследуемых материалов после литья, пластической деформации и термической обработки:
 1 – после литья; 2 – $\epsilon \sim 11\%$; 3 – $\epsilon \sim 23\%$;
 4 – после литья + 3 цикла; 5 – $\epsilon \sim 11\%$ + 3 цикла;
 6 – $\epsilon \sim 23\%$ + 3 цикла; 7 – после литья + отжиг;
 8 – $\epsilon \sim 23\%$ + отжиг

Fig. 8. Microhardness of the test materials after casting, plastic deformation and heat treatment:
 1 – after casting; 2 – $\epsilon \sim 11\%$; 3 – $\epsilon \sim 23\%$;
 4 – after casting + 3 cycles; 5 – $\epsilon \sim 11\%$ + 3 cycles;
 6 – $\epsilon \sim 23\%$ + 3 cycles; 7 – after casting + annealing;
 8 – $\epsilon \sim 23\%$ + annealing

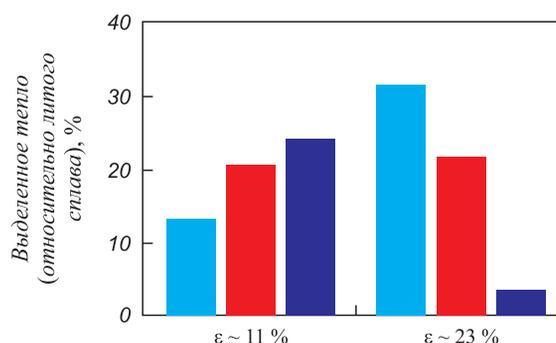


Рис. 9. Тепло, выделенное на каждом из циклов нагрева образцов, деформированных со степенью 11 и 23 %:

■ – 1 цикл; ■ – 2 цикл; ■ – 3 цикл

Fig. 9. Heat released in each of heating cycles of the samples deformed with 11 % and 23 %:

■ – 1 cycle; ■ – 2 cycle; ■ – 3 cycle

фаз. По границам зерен отожженного сплава формируется прослойка A2-фазы.

Для сплава AlCoCrFeNi характерна ограниченная пластичность, о чем свидетельствует появление трещин при осадке образцов со степенью 11 % и более. Однако образец сохраняет форму даже при напряжении 1262 ± 68 МПа.

Траектория образующихся в сплаве AlCoCrFeNi трещин кристаллографически обусловлена, о чем свидетельствует их параллельность в пределах одного зерна. Межзеренные границы являются эффективными барьерами, препятствующими распространению трещин.

Отжиг деформированных образцов в течение 5 ч при 1200 °С сопровождается формированием по пери-

метру трещин широких прослоек разупорядоченной A2 фазы.

Сопоставление результатов измерения микротвердости и термического анализа свидетельствует о том, что повышение степени деформации образцов приводит к ускорению релаксационных процессов в структуре высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Dai J.H., Li W., Song Y., Vitos L. Theoretical investigation of the phase stability and elastic properties of TiZrHfNb-based high entropy alloys // *Materials and Design*. 2019. Vol. 182. Article 108033. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108033>
- Zhang Y. *High-Entropy Materials. A Brief Introduction*. Springer, 2019. 159 p.
- Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C. Plastic deformation properties of Zr – Nb – Ti – Ta – Hf high-entropy alloys // *Philosophical Magazine*. Taylor and Francis. 2015. Vol. 95. No. 11. P. 1222–1233. <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1028506>
- Ahmad A.S., Su Y., Liu S.Y., Ståhl K., Wu Y.D., Hui X.D., Ruett U., Gutowski O., Glazyrin K., Liermann H.P., Franz H., Wang H., Wang D., Cao Q.P., Zhang D.X., Jiang J.Z. Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121. No. 23. Article 235901. <https://doi.org/10.1063/1.4984796>
- Yu P.F., Zhang L.J., Ning J.L., Ma M.Z., Zhang X.Y., Li Y.C., Liaw P.K., Li G., Liu R.P. Pressure-induced phase transitions in HoDyYGdTb high-entropy alloy // *Materials Letters*. 2017. Vol. 196. P. 137–140. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.136>
- Dong W., Zhou Z., Zhang M., Ma Y., Yu P., Liaw P.K., Li G. Applications of high-pressure technology for high-entropy alloys: A review // *Metals*. 2019. Vol. 9. No. 8. Article 867. <https://doi.org/10.3390/met9080867>
- Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kuppenko I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of High Entropy Alloys for extreme environments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 738. P. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
- Zhang F.X., Zhao S., Jin K., Bei H., Popov D., Park C., Neufeind J.C., Weber W.J., Zhang Y. Pressure-induced FCC to HCP phase transition in Ni-based high entropy solid solution alloys // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 110. No. 1. Article 011902. <https://doi.org/10.1063/1.4973627>
- Chen J., Li L., Weidner D., Vaughan M. Deformation experiments using synchrotron X-rays: In situ stress and strain measurements at high pressure and temperature // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004. Vol. 143–144. P. 347–356. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2003.09.021>
- Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Панченко И.А. Деформационное поведение высокоэнтропийного сплава системы Al – Co – Cr – Fe – Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 1. С. 68–74. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-68-74>
- Osintsev K.A., Kononov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeep R.V. Research on the structure of Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels // *Materials Letters*. 2021. Vol. 294. Article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
- Wang W.R., Wang W.-L., Wang S.-C., Tsai Y.-C., Lai C.-H., Yeh J.-W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2012. Vol. 26. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>
- Dai J.H., Li W., Song Y., Vitos L. Theoretical investigation of the phase stability and elastic properties of TiZrHfNb-based high entropy alloys. *Materials and Design*. 2019, vol. 182, article 108033. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108033>
- Zhang Y. *High-Entropy Materials. A Brief Introduction*. Springer, 2019, 159 p.
- Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C. Plastic deformation properties of Zr – Nb – Ti – Ta – Hf high-entropy alloys. *Philosophical Magazine*. Taylor and Francis. 2015, vol. 95, no. 11, pp. 1222–1233. <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1028506>
- Ahmad A.S., Su Y., Liu S.Y., Ståhl K., Wu Y.D., Hui X.D., Ruett U., Gutowski O., Glazyrin K., Liermann H.P., Franz H., Wang H., Wang D., Cao Q.P., Zhang D.X., Jiang J.Z. Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature. *Journal of Applied Physics*. 2017, vol. 121, no. 23, article 235901. <https://doi.org/10.1063/1.4984796>
- Yu P.F., Zhang L.J., Ning J.L., Ma M.Z., Zhang X.Y., Li Y.C., Liaw P.K., Li G., Liu R.P. Pressure-induced phase transitions in HoDyYGdTb high-entropy alloy. *Materials Letters*. 2017, vol. 196, pp. 137–140. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.136>
- Dong W., Zhou Z., Zhang M., Ma Y., Yu P., Liaw P.K., Li G. Applications of high-pressure technology for high-entropy alloys: A review. *Metals*. 2019, vol. 9, no. 8, article 867. <https://doi.org/10.3390/met9080867>
- Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kuppenko I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of High Entropy Alloys for extreme environments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, vol. 738, pp. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
- Zhang F.X., Zhao S., Jin K., Bei H., Popov D., Park C., Neufeind J.C., Weber W.J., Zhang Y. Pressure-induced FCC to HCP phase transition in Ni-based high entropy solid solution alloys. *Applied Physics Letters*. 2017, vol. 110, no. 1, article 011902. <https://doi.org/10.1063/1.4973627>
- Chen J., Li L., Weidner D., Vaughan M. Deformation experiments using synchrotron X-rays: In situ stress and strain measurements at high pressure and temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004, vol. 143–144, pp. 347–356. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2003.09.021>
- Ivanov Yu. F., Osintsev K.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Panchenko I.A. Deformation behavior of high-entropy alloy system Al – Co – Cr – Fe – Ni, achieved by wire-arc additive manufacturing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 1, pp. 68–74. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-1-68-74>
- Osintsev K.A., Kononov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeep R.V. Research on the structure of Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels. *Materials Letters*. 2021, vol. 294, article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
- Wang W.R., Wang W.-L., Wang S.-C., Tsai Y.-C., Lai C.-H., Yeh J.-W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2012, vol. 26, pp. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>

13. Wang W.R., Wang W.L., Yeh J.W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 589. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
14. Ma Y., Jiang B., Li C., Wang Q., Dong C., Liaw P.K., Xu F., Sun L. The BCC/B2 morphologies in Al_xNiCoFeCr high-entropy alloys // *Metals*. 2017. Vol. 7. No. 2. Article 57. <https://doi.org/10.3390/met7020057>
15. Feuerbacher M. Dislocations and deformation microstructure in a B2-ordered Al₂₈Co₂₀Cr₁₁Fe₁₅Ni₂₆ high-entropy alloy // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. No. 1. Article 29700. <https://doi.org/10.1038/srep29700>
16. Muralikrishna G.M., Esther A.C.M., Guruvidyathri K., Watermeyer P., Liebscher C., Kulkarni K., Wilde G., Divinski S.V., Murty B.S. Novel multicomponent B2-ordered aluminides: Compositional design, synthesis, characterization and thermal stability // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 11. Article 1411. <https://doi.org/10.3390/met10111411>
17. Nevskii S., Sarychev V., Kononov S., Granovskii A., Gromov V. Formation mechanism of micro- and nanocrystalline surface layers in titanium and aluminum alloys in electron beam irradiation // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 10. Article 1399. <https://doi.org/10.3390/met10101399>
18. Rohila S., Mane R.B., Naskar S., Panigrahi B.B. Viscous flow assisted sintering of AlCoCrFeNi high entropy alloy powder // *Materials Letters*. 2019. Vol. 256. Article 126668. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126668>
19. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures // *Intermetallics*. 2016. Vol. 70. P. 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
20. Tang Z., Gao M.C., Diao H., Yang T., Liu J., Zuo T., Zhang Y., Lu Z., Cheng Y., Zhang Y., Dahmen K.A., Liaw P.K., Egami T. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems // *JOM*. 2013. Vol. 65. No. 12. P. 1848–1858. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0776-z>
21. Zhu J.M., Fu H.M., Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Hu Z.Q. Microstructure and compressive properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiC_x alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. No. 8. P. 3476–3480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.047>
22. Wang Y.P., Li B.S., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 491. No. 1-2. P. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.064>
13. Wang W.R., Wang W.L., Yeh J.W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 589, pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
14. Ma Y., Jiang B., Li C., Wang Q., Dong C., Liaw P.K., Xu F., Sun L. The BCC/B2 morphologies in Al_xNiCoFeCr high-entropy alloys. *Metals*. 2017, vol. 7, no. 2, article 57. <https://doi.org/10.3390/met7020057>
15. Feuerbacher M. Dislocations and deformation microstructure in a B2-ordered Al₂₈Co₂₀Cr₁₁Fe₁₅Ni₂₆ high-entropy alloy. *Scientific Reports*. 2016, vol. 6, no. 1, article 29700. <https://doi.org/10.1038/srep29700>
16. Muralikrishna G.M., Esther A.C.M., Guruvidyathri K., Watermeyer P., Liebscher C., Kulkarni K., Wilde G., Divinski S.V., Murty B.S. Novel multicomponent B2-ordered aluminides: Compositional design, synthesis, characterization and thermal stability. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 11, article 1411. <https://doi.org/10.3390/met10111411>
17. Nevskii S., Sarychev V., Kononov S., Granovskii A., Gromov V. Formation mechanism of micro- and nanocrystalline surface layers in titanium and aluminum alloys in electron beam irradiation. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 10, article 1399. <https://doi.org/10.3390/met10101399>
18. Rohila S., Mane R.B., Naskar S., Panigrahi B.B. Viscous flow assisted sintering of AlCoCrFeNi high entropy alloy powder. *Materials Letters*. 2019, vol. 256, article 126668. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126668>
19. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures. *Intermetallics*. 2016, vol. 70, pp. 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
20. Tang Z., Gao M.C., Diao H., Yang T., Liu J., Zuo T., Zhang Y., Lu Z., Cheng Y., Zhang Y., Dahmen K.A., Liaw P.K., Egami T. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems. *JOM*. 2013, vol. 65, no. 12, pp. 1848–1858. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0776-z>
21. Zhu J.M., Fu H.M., Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Hu Z.Q. Microstructure and compressive properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiC_x alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, no. 8, pp. 3476–3480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.047>
22. Wang Y.P., Li B.S., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, vol. 491, no. 1-2, pp. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.064>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Иван Владимирович Иванов, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0001-5021-0098

E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Кемал Исметович Эмурлаев, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-1114-6799

E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Алексей Александрович Руктуев, к.т.н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-1325-1533

E-mail: ruktuev@corp.nstu.ru

Ivan V. Ivanov, Junior Researcher of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0001-5021-0098

E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Kemal I. Emurlaev, Junior Researcher of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0002-1114-6799

E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Aleksei A. Ruktuev, Cand. Sci (Eng.), Senior Researcher of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0002-1325-1533

E-mail: ruktuev@corp.nstu.ru

Андрей Геннадьевич Тюрин, к.т.н., декан механико-технологического факультета, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0003-4757-424X

E-mail: a.tyurin@corp.nstu.ru

Andrei G. Tyurin, *Cand. Sci. (Eng.)*, Dean of the Faculty of Mechanics and Technology, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0003-4757-424X

E-mail: a.tyurin@corp.nstu.ru

Иван Анатольевич Батаев, д.т.н., заведующий научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0003-2871-0269

E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

Ivan A. Bataev, *Dr. Sci. (Eng.)*, Head of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0003-2871-0269

E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ:

Иванов И.В. – разработка концепции научного исследования, проведение термического анализа и анализ полученных результатов, написание текста статьи.

Эмурлаев К.И. – пробоподготовка образцов на термические и механические испытания, проведение оптической металлографии и анализ полученных результатов, содействие в написании статьи.

Руктуев А.А. – проведение анализа методом сканирующей электронной микроскопии и анализ полученных результатов, содействие в написании статьи.

Тюрин А.Г. – проведение механических испытаний на сжатие и анализ полученных результатов, содействие в написании статьи.

Батаев И.А. – руководство научным исследованием, разработка первоначальной концепции научного исследования, написание текста статьи.

Поступила в редакцию 01.04.2021

После доработки 29.04.2021

Принята к публикации 12.05.2021

Received 01.04.2021

Revised 29.04.2021

Accepted 12.05.2021



Оригинальная статья

УДК 536.425:539.25:669.017.15

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-747-754



ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

В. Е. Громов¹, Ю. А. Шлярова¹, С. В. Коновалов²,

С. В. Воробьев¹, О. А. Перегудов³

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

² Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева (Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, 34)

³ Омский государственный технический университет (Россия, 644050, Омск, пр. Мира, 11)

Аннотация. Из накопленной информации о структуре, свойствах, стабильности, методах получения высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), созданных в начале XXI века, следует, что они обладают целым комплексом полезных свойств, что предполагает их перспективное использование в разных отраслях промышленности. Выполнен краткий обзор работ последних 5 лет по анализу возможностей применения ВЭС в конкретных наукоемких отраслях. В биомедицине защитные покрытия из ВЭС (TiZrNbHfTa)N и (TiZrNbHfTa)O обладают биосовместимостью, высоким уровнем механических свойств, высокой износ- и коррозионной стойкостью в физиологических средах, отличной адгезией. Изделия из (MoTa)_xNbTiZr успешно прошли клинические испытания, будучи имплантированными в живую мышечную ткань. Разработанные ВЭС на основе редкоземельных элементов и металлов группы Fe типа YbTbDyAlMe (Me = Fe, Co, Ni) обладают магнетокалорическим эффектом, имеют температуру Кюри, близкую к комнатной, и могут быть использованы в современных рефрижераторных устройствах. Изменяя стехиометрический состав ВЭС CoCrFeNiTi, легируя их и проводя термическую обработку, удается получить магнитомягкие материалы. Приведены области применения ВЭС в качестве катализаторов окисления аммиака (PtPdRhRuCe), разложения аммиака (RuRhCoNiIr), окисления ароматических спиртов (Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}), электрокатализаторов выделения водорода (Ni₂₀Fe₂₀Mo₁₀Cr₁₅Co₃₅), реакций окисления-восстановления (AlCuNiPtMn и AlNiCuPtPdAu), окисления метанола/этанола. ВЭС могут использоваться в качестве электродов – анодов и катодов для Li-ионных и Na-ионных аккумуляторов. Синтезированный нанопористый ВЭС AlCoCrFeNi обладает высокой объемной плотностью (до 700 Ф/см³) и циклической стабильностью (>3000 циклов) и используется в суперконденсаторах. Высокоэнтропийные оксиды типа (MgNiCoCuZn)_{0.95}Li_{0.05}O с высокими диэлектрическими свойствами в широком частотном диапазоне могут использоваться в электронных преобразователях. Приведены примеры применения ВЭС в качестве покрытий деталей судов, эксплуатирующихся в морской воде, разнородных сварных соединений, деталей ядерных реакторов. Указаны перспективы расширения областей применения ВЭС.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, применение, биомедицина, энергетика, катализаторы, магнетокалорический эффект

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-19-00452.

Для цитирования: Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 747–754. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>

Original article

APPLICATION OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

V. E. Gromov¹, Yu. A. Shlyarova¹, S. V. Konovalov²,

S. V. Vorob'ev¹, O. A. Peregudov³

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

² Samara National Research University (34 Moskovskoe Route, Samara 443086, Russian Federation)

³ Omsk State Technical University (11 Mira Ave., Omsk 644050, Russian Federation)

Abstract. From accumulated information on structure, properties, stability, and methods of manufacturing the high-entropy alloys (HEA) created early in the 21 century it follows that they possess a whole complex of useful properties that suggests their perspective application in different branches of industry. The authors have made a short review of scientific articles on analysis of possibilities of HEA application in specific science-consuming branches of the last 5 years. In biomedicine the protective coatings made of (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)O HEAs possess biocompatibility, high level of mechanical properties, high wear- and corrosion resistance in physiological media, and excellent adhesion. Products made of (MoTa)_xNbTiZr passed clinical tests successfully when being implanted to living muscular tissue. The developed HEAs based on rare-earth elements and metals of Fe group such as YbTbDyAlMe (Me = Fe, Co, Ni) possess magnetocaloric effect, have Curie temperature close to room one and may be used in modern refrigerator mechanisms. Changing in stoichiometric composition of CoCrFeNiTi HEAs, alloying them and performing thermal treatment, the researchers succeed in obtaining soft magnetic materials. Fields of HEA application are presented as following: catalysts

of ammonia oxidation – (PtPdRhRuCe), ammonia decomposition – (RuRhCoNiIr), oxidation of aromatic alcohols – (Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2}), electric catalysts of hydrogen extraction – (Ni₂₀Fe₂₀Mo₁₀Cr₁₅Co₃₅), redox reactions (AlCuNiPtMn and AlNiCuPtPdAu), and oxidation of methanol/ethanol. HEAs can be used as electrodes – anodes and cathodes for Li-ion and Na-ion accumulators. Synthesized nanoporous HEA AlCoCrFeNi has high bulk density up to 700 F/cm³ and cyclic stability (>3000 cycles) and is used in supercapacitors. High-entropy oxides such as (MgNiCoCuZn)_{0.95}Li_{0.05}O with high dielectric properties in a wide frequency range may be used in electronic converters. Examples of HEA application are given: as coatings of ship parts being operated in sea water, various welded joints, parts of nuclear reactors. Perspectives of widening the fields of HEA application are indicated.

Keywords: high-entropy alloys, application, biomedicine, power engineering, catalysts, magnetocaloric effect

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

For citation: Gromov V.E., Shlyarova Yu.A., Konovalov S.V., Vorob'ev S.V., Peregudov O.A. Application of high-entropy alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 747–754. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) как класс новых материалов появились в начале XXI века. Они содержат до пяти – шести элементов в концентрации 5 – 35 % [1, 2]. Путем изменения элементного состава можно формировать высокий уровень таких полезных свойств, как высокотемпературная прочность, суперпарамагнетизм, сопротивление коррозии, высокая твердость (наряду с пластичностью и многими другими свойствами) [3 – 6]. Если учесть, что в природе около 80 металлов, из которых можно составить свыше 10⁷ комбинаций пятиэлементных ВЭС, то набор полезных свойств таких ВЭС будет очень большим. Уникальные характеристики позволяют значительно расширить области применения ВЭС [7]. Это, прежде всего, использование ВЭС для изготовления режущих инструментов, штампов, мишеней для магнетронного распыления, диффузионных барьеров в микроэлектронике, деталей оборудования ядерной энергетики, криогенной техники, аэрокосмической промышленности и т. п. [8 – 17]. Однако приведенные в этих работах результаты имеют, в лучшем случае, пятилетнюю давность. В последнее пятилетие идет еще более интенсивное накопление информации о структуре, стабильности, методах получения, перспективах практического применения ВЭС. Говорить о реальном глобальном практическом использовании ВЭС пока еще рано, но анализ последних литературных данных свидетельствует о положительной тенденции возможного применения ВЭС в различных наукоемких отраслях промышленности.

В настоящей работе выполнен краткий анализ работ отечественных и зарубежных исследований последних лет по изучению возможностей практического использования ВЭС.

БИОМЕДИЦИНА

Одной из перспективных областей применения ВЭС, нитридных и карбидных покрытий на их основе является биомедицина [7]. Если основными требованиями к ВЭС являются биосовместимость и высокие механические свойства, то защитные покрытия должны

дополнительно обладать высокой химической стабильностью, износо- и коррозионной стойкостью в физиологических средах, сильной адгезией к осаждаемой поверхности. Подобными свойствами обладают покрытия (TiZrNbHfTa)N и (TiZrNbHfTa)O [18], которые не вызывают цитотоксических реакций на остеобластах. Исследования среднеэнтропийных сплавов TiZrNbMo с содержанием титана до 65 % позволили провести их успешные испытания [19].

Всестороннее изучение сплава (MoTa)_xNbTiZr показало, что изделия из него обладают отличными пластическими, прочностными и антикоррозионными свойствами. Были проведены *in vivo* испытания (испытания внутри живого организма) изделий из этого сплава, имплантированных в мышечную ткань на четыре недели. Выявлено заметное пассивное поведение в буферном фосфатном растворе и мягкая, нетоксичная реакция мышечной ткани [20].

ВЭС С ОСОБЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Варьирование легирования, стехиометрического состава (соотношение Co/Cr, Fe/Cr, Ni/Cr) и термической обработки (отжиг в течение 2 – 10 ч при 200 и 700 °С) ВЭС (Co₃₅Cr₅Fe₂₀Ni₂₀Ti₂₀, Co₂₀Cr₅Fe₂₀Ni₃₅Ti₂₀) позволяет разрабатывать магнитомягкие материалы на их основе [21, 22]. При этом ВЭС с ГЦК решеткой обладают высокой намагниченностью насыщения в отличие от сплавов с ОЦК решеткой [7], что обусловлено более высокой плотностью атомной упаковки и высоким содержанием ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni).

Особый интерес представляют ВЭС на основе редкоземельных элементов и металлов группы железа, типа YbTbDyAlMe (Me = Fe, Co, Ni), обладающие магнитокалорическим эффектом [23], который проявляется в реверсивном изменении температуры магнитного материала при изменении магнитного поля. На этом эффекте основано магнитное охлаждение. Для ВЭС переходных металлов типа Mn_xCr_{0.3}Fe_{0.5}Co_{0.2}Ni_{0.5}Al_{0.3} (0,8 < x < 1,1) с магнитокалорическим эффектом температура Кюри приближается к комнатной, что делает их исключительно привлекательными в современных рефрижераторных установках [24].

ПРИМЕНЕНИЕ ВЭС В ЭНЕРГЕТИКЕ

В обзорной работе китайских исследователей [25] проанализированы теоретические и экспериментальные результаты по структуре, свойствам, способам получения ВЭС с акцентом на их использование в областях, связанных с энергетикой. Результаты обобщены в таблице. Рассмотрим некоторые основные моменты.

Катализ

Разложение аммиака. По сравнению с традиционными Co–Mo и Ru катализаторами $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ($x + y = 70$) и RuRhCoNiIr катализаторы обладают более чем десятикратной эффективностью. Такие выдающиеся каталитические характеристики и высокая стабильность обусловлены синергетическим эффектом ультратонкого размера частиц, однородной дисперсии, многоэлементного состава и ГЦК структуры.

Окисление ароматических спиртов. Мезопористый ВЭС $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ обеспечивает сверхвысокую каталитическую активность аэробного окисления бензилового спирта с 98 % преобразованием, достигаемым за 2 ч.

Реакция выделения H_2 (HER). По сравнению с двухфазными катализаторами ВЭС обладают повышенным сопротивлением коррозии. Кроме приведенных в таблице следует отметить высокоэффективный высокоэнтропийный оксид $(\text{FeMgCoNi})\text{O}_x$ ($x \approx 1,2$) со сложной структурой из смеси простой кубической решетки и шпинели.

Реакция выделения O_2 (OER). Нанопористые катализаторы из ВЭС AlNiCoFeMe ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr}$), разработанные из наносплавов NiFe или NiCoFe, обладают высокой электрохимической стойкостью.

В последние годы отмечается интенсивное изучение возможностей создания электрокатализаторов из двойных и тройных сплавов без использования благородных металлов. Однако дальнейшее использование таких электрокатализаторов ограничено из-за слабой коррозионной стойкости. Авторы работы [26] получили высокоэффективный пористый ВЭС CoCrFeNiMo методом принципиально нового микроволнового спекания: избыточный потенциал достигает 220 мВ при плотности тока 10 мА/см². Это связано с возможностью пористой структуры обеспечивать электронный перенос. Полученные методом магнетронного распыления высокоэнтропийные оксидные пленки $(\text{FeCrCoNiAl}_{0,1})\text{O}_x$ обеспечивали избыточный потенциал 381 мВ и электролизную стабильность в течение 120 ч в щелочном растворе при плотности тока 10 мА/см² [27].

Реакция окисления-восстановления (ORR). Нанопористые катализаторы на основе платины (AlCuNiPtMn и AlNiCuPtPdAu) обладают высокотемпературной стабильностью (до 600 °С) и окислительно-восстанови-

тельной активностью, до десяти раз превышающей характеристики Pt/C катализаторов.

Реакция окисления метанола/этанола.

Синтезированные ВЭС ($\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$ и $\text{Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$) обладают исключительной активностью и демонстрируют высокую термическую стабильность при 1500 К.

Хранение энергии

Электродные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Для литий-ионных аккумуляторов материалы на основе высокоэнтропийных оксидов могут применяться в качестве анодов и катодов. Ячейка из анода ($\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$) и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ катода обеспечивала начальную емкость 446 (мА·ч)/г и 256 (мА·ч)/г после 100 циклов. Для натрий-ионных аккумуляторов отмечено 83 % сохранения емкости после 500 циклов.

Суперконденсаторы. Синтезированный нанопористый ВЭС AlCoCrFeNi , используемый в качестве электрода, обладает высокими емкостью (700 Ф/см³) и циклической стабильностью (>3000 циклов).

Диэлектрические материалы. За счет поляризации во внешнем электрическом поле высокоэнтропийные диэлектрики могут применяться в конденсаторах, мощных электронных преобразователях. Высокоэнтропийные оксиды типа $(\text{MgNiCoCuZn})_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}$ обладают высокими диэлектрическими свойствами в широком (100 Гц – 2,3 МГц) диапазоне частот.

Одной из перспективных областей применения ВЭС является судостроительная отрасль [28]. Клапаны, насосы, валы, винты и другие механизмы, эксплуатирующиеся в морской воде, подвержены коррозии и износу. В качестве защитных покрытий используются полимерные и керамические материалы, которые не лишены недостатков, в частности, керамические покрытия хрупкие, а полимерные имеют нестабильные размеры. Разработанное и апробированное покрытие из ВЭС $\text{AlCrFeNiW}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}$ обладает высокой твердостью (~692 HV) и повышенными трибологическими свойствами [28]. Перспективы применения в аэрокосмической отрасли имеют ВЭС AlCoCrFeNiCu и AlCoCrFeNiTi , обладающие повышенными трибологическими свойствами при высоких температурах [29].

В широкий диапазон областей использования ВЭС попадает и сварочное производство. В современных ядерных реакторах имеется значительное количество сварных соединений из разнородных материалов. К ним предъявляются высокие требования высокотемпературной (до 1025 К) структурной стабильности, антикоррозионных и механических свойств. По мнению авторов работы [30] решение проблемы возможно при использовании соединений из ВЭС Cantor (CoCrFeMnNi) и дуплексной нержавеющей стали, полученных лазерной сваркой. Предприняты попытки создания высокоэнтро-

Области применения ВЭС в энергетике [25]

Scopes of HEA application in power engineering [25]

Применение	Состав	Структура
Окисление аммиака	PtPdRhRuCe, PtCoNiFeCuAu, PtPdCoNiCuAu, PtPdCoNiFeCuAuSn	ГЦК
Разложение аммиака	$Co_xMo_yFe_{10}Ni_{10}Cu_{10}$ ($x + y = 70$)	ГЦК
Реакция выделения H_2 (HER)	CoFeLaNiPt	ГЦК
	PtAuPdRhRu	ГЦК
	IrPdPtRhRu	ГЦК
	AlMoCuPdAu	ГЦК
	FeCoPdIrPt	ГЦК
	$Cr_{15}Fe_{20}Co_{35}Ni_{20}Mo_{10}$	ГЦК
	$(FeMnCoNi)_xO$	Кубическая + шпинель
Реакция выделения O_2 (OER)	$(CrMnFeCoNi)_xP$	Гексагональная
	CrMnFeCoNi	ГЦК
	AlMoCuPdAu	ГЦК
	CoFeLaNiPt	ГЦК
	AlMoCoIrMo	ГЦК
	$(FeMnCoNi)O_x$ ($x \sim 1,2$)	Кубическая + шпинель
	$FeMnCoNi + (FeMnCoNi)O_x$	ГЦК
	$(CrMnFeCoNi)_xP$	Гексагональная
	$K(MgMnFeCoNi)F_3, K(MgMnCoNiZn)F_3$	Перовскит
	Реакция окисления-восстановления (ORR)	CrMnFeCoNiNb, CrMnFeCoNiMo
AlNiCuPtPdAu		ГЦК
AlCuNiPtMn		ГЦК
Реакция окисления метанола	$Ir_{0,19}Os_{0,22}Re_{0,21}Rh_{0,20}Ru_{0,19}$	ГПУ
	AlMoCuPdAu	ГЦК
Реакция окисления этанола	RuRhPdOsIrPt	ГЦК
Окисление воды	$(Co,Cu,Fe,Mn,Ni)_3O_4$	Шпинель
Окисление ароматических спиртов	$(Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})O$	Кубическая
Литий-ионный аккумулятор	$(Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2})O$	Кубическая
	$(MgCoNiZn)_{1-x}Li_xO$ ($x = 0,05; 0,15; 0,25; 0,35$)	Кубическая
	$(Mg_{0,2}Ti_{0,2}Zn_{0,2}Cu_{0,2}Fe_{0,2})_3O_4$	Шпинель
	$(Mg, Ti, Zn, Cu, Fe)_3O_4$	Шпинель
	$[(Bi, Na)_{1/5}(La, Li)_{1/5}(Ce, K)_{1/5}Ca_{1/5}Sr_{1/5}]TiO_3$	Перовскит
Натрий-ионный аккумулятор	$NaNi_{0,12}Cu_{0,12}Mg_{0,12}Fe_{0,15}Co_{0,15}Mn_{0,1}Ti_{0,1}Sn_{0,1}Sb_{0,04}O_2$	O3
Суперконденсаторы	FeNiCoMnMg	ГЦК
	AlCoCrFeNi	ГЦК
	$(TiNbTaZrHf)C$	ГЦК
	$(CrMoVZrNb)N$	ГЦК
Сильный диэлектрик	$(Mg,Co,Ni,Cu,Zn)_{1-x}Li_xO$	Кубическая

пийных тугоплавких сверхпроводников [31, 32], сверхпроводников на основе редкоземельных элементов [33]. Другие области возможного использования ВЭС обобщены в монографиях и обзорах [2, 23, 34–36]. Есть основания считать, что области применения ВЭС будут расширяться по мере разработки и создания новых составов и изучения их свойств.

Выводы

Выполнен краткий обзор работ отечественных и зарубежных исследователей за последние пять лет

по применению высокоэнтропийных сплавов в различных наукоемких отраслях. Среди перспективных областей применения приведены: биомедицина; создание материалов с особыми магнитными свойствами, в том числе обладающих магнитокалорическим эффектом; судостроение; аэрокосмическая отрасль; сварочное производство; создание сверхпроводников. Подробно проанализированы приложения ВЭС в отраслях, связанных с энергетикой. Сделан прогноз расширения областей использования ВЭС по мере создания новых составов сплавов и исследования их свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375-377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. Высокоэнтропийные сплавы / В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, К.А. Осинцев, Ю.А. Рубанникова, О.А. Перегудов, А.П. Семин. Новокузнецк: Полиграфист, 2021. 179 с.
3. Huang Y.S., Chen L., Lui H.W., Cai M.H., Yeh J.W. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 457. No. 1-2. P. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.001>
4. Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. No. 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>
5. Zhou Y.J., Zhang Y., Kim T.N., Chen G.L. Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid solution alloy with excellent mechanical properties // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. No. 17-18. P. 2673–2676. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.011>
6. Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W., Davison A., Tsau C.H., Yang C.C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. No. 14. P. 3360–3366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
7. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 11. P. 1027–1061. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
8. Huang P.K., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 1-2. P. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
9. Hsu C.Y., Yeh J.W., Chen S.K., Shun T.T. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition // *Metallurgical and Material Transaction: A*. 2004. Vol. 35. P. 1465–1469. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
10. Tsai M.H., Yeh J.W., Gan J.Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. No. 16. P. 5527–5530. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.109>
11. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behaviour of Ti(C, N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. Vol. 44. P. 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.01.005>
1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, vol. 375-377, pp. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. Gromov V.E., Kononov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Rubannikova Yu.A., Peregodov O.A., Semin A.P. *High-Entropy Alloys*. Novokuznetsk: Poligrafist, 2021, 179 p. (In Russ.).
3. Huang Y.S., Chen L., Lui H.W., Cai M.H., Yeh J.W. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, vol. 457, no. 1-2, pp. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.001>
4. Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Materials Letters*. 2007, vol. 61, no. 1, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>
5. Zhou Y.J., Zhang Y., Kim T.N., Chen G.L. Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid solution alloy with excellent mechanical properties. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, no. 17-18, pp. 2673–2676. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.011>
6. Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W., Davison A., Tsau C.H., Yang C.C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008, vol. 202, no. 14, pp. 3360–3366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>
7. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*. 2014, vol. 83, no. 11, pp. 1027–1061. (In Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
8. Huang P.K., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 1-2, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
9. Hsu C.Y., Yeh J.W., Chen S.K., Shun T.T. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metallurgical and Material Transaction: A*. 2004, vol. 35, pp. 1465–1469. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
10. Tsai M.H., Yeh J.W., Gan J.Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, no. 16, pp. 5527–5530. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.109>
11. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behaviour of Ti(C, N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014, vol. 44, pp. 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.01.005>

12. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science*. 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
13. Xia S.Q., Yang X., Yang T.F., Liu S., Zhang Y. Irradiation resistance in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys // *JOM*. 2015. Vol. 67. P. 2340–2344. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1568-4>
14. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Wang W.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59. No. 16. P. 6308–6317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>
15. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 9. P. 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
16. Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R. Size-dependent plasticity in an $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ refractory high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2014. Vol. 65. P. 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.049>
17. Maiti S., Steurer W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 106. P. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.018>
18. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 10. P. 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
19. Wong K.-K., Hsu H.-C., Wu S.-C., Ho W.-F. Structure and properties of Ti-rich Ti–Zr–Nb–Mo medium-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 868. Article 159137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159137>
20. Akmal M., Hussain A., Afzal M., Lee Y.I., Ryu H.J. Systematic study of (MoTa) $_x$ NbTiZr medium- and high-entropy alloys for biomedical implants- In vivo biocompatibility examination // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 78. P. 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.049>
21. Zuo T., Gao M.C., Ouyang L., Yang X., Cheng Y., Feng R., Chen S., Liaw P.K., Hawk J.A., Zhang Y. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX ($X = \text{Al, Cr, Ga, and Sn}$) high entropy alloys by metal doping // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 130. P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.013>
22. Mishra R.K., Shahi R. A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 851. Article 153534. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153534>
23. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction*. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
24. Dong Z., Huang S., Ström V., Chai G., Varga L.K., Eriksson O., Vitos L. $\text{Mn}_x\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ high entropy alloys for magnetocaloric refrigeration near room temperature // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 79. P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.071>
25. Fu M., Ma X., Zhao K., Li X., Su D. High-entropy materials for energy-related applications // *Science*. 2021. Vol. 24. No. 3. Article 102177. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102177>
26. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., Li X.B., Luo J.M. Microwave sintered porous CoCrFeNiMo high entropy alloy as an efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 79. P. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.079>
27. Zhao S., Wu H., Yin R., Wang X., Zhong H., Fu Q., Wan W., Cheng T., Shi Y., Cai G., Jiang C., Ren F. Preparation and electrocatalytic properties of $(\text{FeCrCoNiAl}_{0.1})\text{O}_x$ high-entropy oxide and NiCo-(FeCrCoNiAl $_{0.1}$) O_x heterojunction films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 868. Article 159108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159108>
12. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014, vol. 345, no. 6201, pp. 1153–1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
13. Xia S.Q., Yang X., Yang T.F., Liu S., Zhang Y. Irradiation resistance in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys. *JOM*. 2015, vol. 67, pp. 2340–2344. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1568-4>
14. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Wang W.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2011, vol. 59, no. 16, pp. 6308–6317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>
15. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010, vol. 18, no. 9, pp. 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
16. Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R. Size-dependent plasticity in an $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ refractory high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2014, vol. 65, pp. 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.049>
17. Maiti S., Steurer W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2016, vol. 106, pp. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.018>
18. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012, vol. 10, pp. 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
19. Wong K.-K., Hsu H.-C., Wu S.-C., Ho W.-F. Structure and properties of Ti-rich Ti–Zr–Nb–Mo medium-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 868, article 159137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159137>
20. Akmal M., Hussain A., Afzal M., Lee Y.I., Ryu H.J. Systematic study of (MoTa) $_x$ NbTiZr medium- and high-entropy alloys for biomedical implants – In vivo biocompatibility examination. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021, vol. 78, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.049>
21. Zuo T., Gao M.C., Ouyang L., Yang X., Cheng Y., Feng R., Chen S., Liaw P.K., Hawk J.A., Zhang Y. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX ($X = \text{Al, Cr, Ga, and Sn}$) high entropy alloys by metal doping. *Acta Materialia*. 2017, vol. 130, pp. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.013>
22. Mishra R.K., Shahi R. A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, vol. 851, article 153534. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153534>
23. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction*. Singapore: Springer Nature, 2019, 159 p.
24. Dong Z., Huang S., Ström V., Chai G., Varga L.K., Eriksson O., Vitos L. $\text{Mn}_x\text{Cr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ high entropy alloys for magnetocaloric refrigeration near room temperature. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021, vol. 79, pp. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.071>
25. Fu M., Ma X., Zhao K., Li X., Su D. High-entropy materials for energy-related applications. *Science*. 2021, vol. 24, no. 3, article 102177. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102177>
26. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., Li X.B., Luo J.M. Microwave sintered porous CoCrFeNiMo high entropy alloy as an efficient electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021, vol. 79, pp. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.079>
27. Zhao S., Wu H., Yin R., Wang X., Zhong H., Fu Q., Wan W., Cheng T., Shi Y., Cai G., Jiang C., Ren F. Preparation and electrocatalytic properties of $(\text{FeCrCoNiAl}_{0.1})\text{O}_x$ high-entropy oxide and NiCo-(FeCrCoNiAl $_{0.1}$) O_x heterojunction films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 868, article 159108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159108>

28. Liang H., Qiao D., Miao J., Cao Z., Jiang H., Wang T. Anomalous microstructure and tribological evaluation of AlCrFeNiW_{0.2}Ti_{0.5} high-entropy alloy coating manufactured by laser cladding in seawater // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 85. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.050>
29. Dada M., Popoola P., Mathe N., Pityana S., Adeosun S., Aramide O. The comparative study of the microstructural and corrosion behaviour of laser-deposited high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 866. Article 158777. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158777>
30. Adomako N.K., Shin G., Park N., Park K., Kim J.H. Laser dissimilar welding of CoCrFeMnNi-high entropy alloy and duplex stainless steel // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 85. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.003>
31. Marik S., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Singh R.P. Superconductivity in equimolar Nb–Re–Hf–Zr–Ti high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 769. P. 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.039>
32. Marik S., Motla K., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Breard Y., Boullay P., Singh R.P. Superconductivity in a new hexagonal high-entropy alloy // *Physical Review Materials*. 2019. Vol. 3. No. 6. Article 060602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.060602>
33. Sogabe R., Goto Y., Mizuguchi Y. Superconductivity in EO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type blocking layers // *Applied Physics Express*. 2018. Vol. 11. Article 053102. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.053102>
34. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 8. P. 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
35. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys*. 2nd edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
36. Громов В.Е., Рубанникова Ю.А., Коновалов С.В., Осинцев К.А., Воробьев С.В. Формирование улучшенных механических свойств высокоэнтропийного сплава Cantor // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 8. С. 599–605. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-599-605>
28. Liang H., Qiao D., Miao J., Cao Z., Jiang H., Wang T. Anomalous microstructure and tribological evaluation of AlCrFeNiW_{0.2}Ti_{0.5} high-entropy alloy coating manufactured by laser cladding in seawater. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021, vol. 85, pp. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.050>
29. Dada M., Popoola P., Mathe N., Pityana S., Adeosun S., Aramide O. The comparative study of the microstructural and corrosion behaviour of laser-deposited high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, vol. 866, article 158777. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158777>
30. Adomako N.K., Shin G., Park N., Park K., Kim J.H. Laser dissimilar welding of CoCrFeMnNi-high entropy alloy and duplex stainless steel. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021, vol. 85, pp. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.003>
31. Marik S., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Singh R.P. Superconductivity in equimolar Nb–Re–Hf–Zr–Ti high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, vol. 769, pp. 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.039>
32. Marik S., Motla K., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Breard Y., Boullay P., Singh R.P. Superconductivity in a new hexagonal high-entropy alloy. *Physical Review Materials*. 2019, vol. 3, no. 6, article 060602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.060602>
33. Sogabe R., Goto Y., Mizuguchi Y. Superconductivity in EO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type blocking layers. *Applied Physics Express*. 2018, vol. 11, article 053102. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.053102>
34. Rogachev A.S. Structure, stability and properties of high-entropy alloys. *Physics of Metals and Metallography*. 2020, vol. 121, no. 8, pp. 733–764. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
35. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys*. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019, 374 p.
36. Gromov V.E., Rubannikova Yu.A., Konovalov S.V., Osintsev K.A., Vorob'ev S.V. Generation of increased mechanical properties of Cantor high-entropy alloy. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 8, pp. 599–605. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-599-605>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

Юлия Андреевна Шлярова, аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

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

Сергей Владимирович Воробьев, д.т.н., старший научный сотрудник Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-3957-0249
E-mail: sparrow1981@mail.ru

Перегудов Олег Александрович, к.т.н., помощник ректора по молодежной политике, Омский государственный технический университет
ORCID: 0000-0001-5154-5498
E-mail: olegomgtu@mail.ru

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

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

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

Sergei V. Vorob'ev, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher of Department of Scientific Researches, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-3957-0249
E-mail: sparrow1981@mail.ru

Oleg A. Peregudov, Cand. Sci. (Eng.), Assistant to the Rector for Youth Policy, Omsk State Technical University
ORCID: 0000-0001-5154-5498
E-mail: olegomgtu@mail.ru

ВКЛАД АВТОРОВ:

Громов В.Е. – концепция статьи, выбор областей применения высокоэнтропийных сплавов, написание первого варианта статьи.
Шлярова Ю.А. – подбор и анализ обзорных статей и монографий, содержащих сведения о последних применениях ВЭС в наукоемких областях.

Коновалов С.В. – анализ данных по применению ВЭС в биомедицине и созданию магнитных материалов.

Воробьев С.В. – анализ публикаций по применению ВЭС в энергетике, судостроении, сварных соединений ядерных реакторов.

Перегудов О.А. – анализ работ отечественных и зарубежных исследователей по проблеме применения ВЭС в в энергетике, написание статьи.

Поступила в редакцию 18.05.2021	Received 18.05.2021
После доработки 28.05.2021	Revised 28.05.2021
Принята к публикации 23.08.2021	Accepted 23.08.2021



Оригинальная статья

УДК 621.746+621.771

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-755-760



ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СТАЛЬНЫХ ТРЕХСЛОЙНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛОС ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НА УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ

О. С. Лехов¹, М. М. Шевелев²

¹ Российский государственный профессионально-педагогический университет (Россия, 620012, Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11)

² ОАО «Уральский трубный завод» (Россия, 623107, Свердловская обл., Первоуральск, ул. Сакко и Ванцетти, 28)

Аннотация. В работе обосновываются актуальность создания и задачи повышения качества высокопроизводительных непрерывных процессов производства биметаллов. Получение стальных трехслойных биметаллических полос на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации происходит в две стадии технологии. В статье даются рекомендации по ведению технологического процесса высокого качества. Рекомендации включают постановку задачи; исходные данные для определения температуры стальной основной полосы, напряженно-деформированного состояния металлов плакирующих слоев и полосы в очаге деформации трехслойного биметаллического слитка. Приводятся модель для расчета и методика решения задач теплопроводности и упругопластичности. Установлена закономерность изменения температуры основной стальной полосы при ее прохождении через расплав металла плакирующего слоя, определено напряженно-деформированное состояние металлов основной полосы и плакирующих слоев в очаге деформации. Авторами определены величины обжатия основной стальной полосы и взаимного смещения слоев при обжатии бойками установки биметаллического слитка, а также закономерности распределения осевых и касательных напряжений по линии контакта плакирующего слоя с бойком. Результаты исследования процесса получения биметалла сталь 09Г2С – сталь 13ХФА – сталь 09Г2С на опытно-промышленной установке непрерывного литья и деформации продемонстрировали соединение слоев без видимых в зоне контакта макродефектов, расслоений и однородную и мелкозернистую структуру металла плакирующих слоев.

Ключевые слова: установка, совмещенный процесс, непрерывное литье, бойки, полоса, расплав металла, трехслойный биметалл, напряжение, деформация, плакирующий слой

Для цитирования: Лехов О.С., Шевелев М.М. Оценка качества стальных трехслойных биметаллических полос при получении на установке непрерывного литья и деформации // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 755–760.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-755-760>

Original article

EVALUATION OF THE QUALITY OF THREE-LAYER STEEL BIMETALLIC STRIPS OBTAINED ON A UNIT OF CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION

O. S. Lekhov¹, M. M. Shevelev²

¹ Russian State Professional Pedagogical University (11 Mashinostroitelei Str., Yekaterinburg 620012, Russian Federation)

² JSC “Ural Pipe Plant” (28 Sakko i Vantsetti Str., Pervoural’sk, Sverdlovsk Region 623107, Russian Federation)

Abstract. Today there is an urgency of creating high-performance continuous processes for the production of bimetals. The article describes the main tasks of improving the quality of the materials under consideration. Two stages of the technology for producing steel three-layer bimetallic strips on the unit of a combined continuous casting and deformation process are considered. The authors give recommendations on the conduct of the technological process in order to obtain high-quality bimetallic strips on such unit. The problem statement is presented. The material considers initial data for determining the temperature of the steel base strip and the stress-strain state of the metals of the cladding layers and the strip in deformation center of a three-layer bimetallic ingot. A model for calculating and a method for solving problems of thermal conductivity and elastoplasticity are shown. Regularities of the temperature change of the main steel strip are given during its passage through the molten metal of the cladding layer. Stress-strain state of the metals of the main strip and cladding layers in the deformation center was determined when three-layer bimetallic steel strips were obtained on the unit of combined continuous casting and deformation process. The authors describe the values of compression of the main steel strip and mutual displacement of the layers during compression of the bimetallic ingot by the strikers. Regularities of the distribution of axial and tangential stresses are shown along the contact line of the cladding layer with the striker. The evaluation of the process of obtaining bimetal steel 09G2S – steel 13KhFA – steel 09G2S was made on a pilot unit for continuous casting and deformation. Microstructure of the main strip and cladding layers of a three-layer bimetallic steel strip is shown when a combined continuous casting and deformation process is obtained in one unit.

Keywords: installation, combined process, continuous casting, striker, strip, metal melt, three-layer bimetal, stress, deformation, cladding layer

For citation: Lekhov O.S., Shevelev M.M. Evaluation of the quality of three-layer steel bimetallic strips obtained on a unit of continuous casting and deformation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 755–760. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-755-760>

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение в различных отраслях промышленности находят биметаллы, использование которых позволяет повысить надежность и долговечность большого класса деталей и оборудования [1]. Возрастающая потребность в биметаллах вызвала необходимость создания высокопроизводительных непрерывных процессов их производства и улучшения качества. Основные задачи при производстве стальных биметаллических полос высокого качества заключаются в обеспечении прочного соединения и заданного соотношения толщин слоев биметалла и получении однородной и мелкозернистой структуры металла плакирующих слоев. Эти задачи производства непрерывных стальных биметаллических полос могут быть успешно решены с использованием установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации [2 – 4].

Для оценки качества стальных трехслойных биметаллических полос проведены теоретические исследования с проверкой полученных результатов на опытно-промышленной установке непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод».

Технология получения стальной трехслойной биметаллической полосы на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации включает две стадии.

Первая стадия процесса заключается в прохождении основной стальной полосы в твердом состоянии через расплав металла плакирующих слоев, который подается в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, где образуется затвердевшая оболочка металла плакирующих слоев. Для получения заданного соотношения толщин слоев трехслойного биметалла за время прохождения основной полосы через расплав металла в кристаллизаторе необходимо получить на выходе из него заданную толщину оболочки плакирующих слоев и не допустить оплавления основной стальной полосы. Кроме того, при высокой температуре расплава металла плакирующих слоев на контактных поверхностях основной полосы могут появиться межслойные образования (оксидные пленки, обезуглероженные и карбидные слои), которые снижают прочность соединения слоев биметаллической полосы.

На второй стадии процесса биметаллической полосы происходит соединение основной полосы с выходящей из кристаллизатора затвердевшей оболочкой плакирующих слоев путем обжатия бойками трехслойного биметаллического слитка. Также следует отметить, что за время прохождения основной полосы через расплав металла плакирующих слоев в кристаллизаторе она

нагревается, поэтому при обжатии бойками биметаллического слитка происходит деформация не только плакирующих слоев, но и основной полосы. Кроме того, при обжатии трехслойного биметаллического слитка следует обеспечить взаимное смещение слоев биметалла, что будет способствовать разрушению нежелательных межслойных образований и повышению прочности соединения слоев биметаллической полосы [3 – 5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Для разработки технологии получения качественных стальных трехслойных биметаллических полос необходимо следующее:

- установить зависимость температуры основной стальной полосы от времени ее прохождения через расплав металла плакирующих слоев в кристаллизаторе с целью исключения оплавления основной полосы;
- определить толщину стальной оболочки плакирующих слоев на выходе из кристаллизатора в зависимости от времени кристаллизации;
- установить закономерности течения металла плакирующих слоев и перемещения основной полосы с целью оценки взаимного смещения слоев биметалла и определения величины обжатия основной полосы;
- установить закономерности распределения осевых и касательных напряжений на контактных поверхностях плакирующих слоев с бойками и основной полосой в очаге деформации стального биметаллического слитка;
- провести экспериментальную проверку полученных результатов на опытно-промышленной установке непрерывного литья и деформации.

В качестве примера рассмотрим процесс получения биметалла сталь 09Г2С – сталь Ст3 – сталь 09Г2С на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации (рис. 1). Толщина основной полосы и плакирующих слоев составляет 10 и 3 мм, толщина оболочки плакирующих слоев на выходе из кристаллизатора – 10 мм, высота расплава металла плакирующих слоев в кристаллизаторе – 600 мм, скорость вытягивания биметаллического слитка из кристаллизатора – 3 м/мин.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

На первом этапе расчета следует установить закономерности изменения температуры основной стальной полосы при прохождении ее через расплав металла плакирующих слоев. Результат получен решением задачи

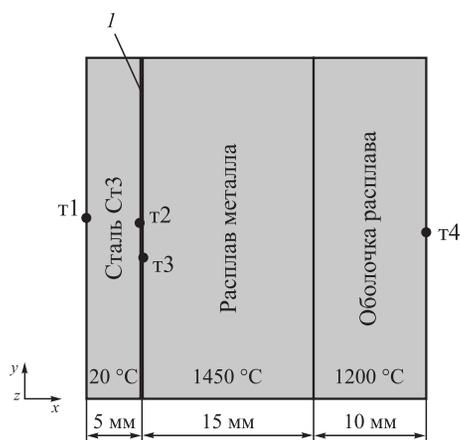


Рис. 1. Модель для расчета и положение точек (t1 – на линии симметрии; t2 – на полосе; t3 – на расплаве), в которых представлено изменение температуры во времени; I – контактная пара между полосой и расплавом (здесь для создания контакта находятся две линии)

Fig. 1. Model for calculating and position of the points (t1 – on symmetry line; t2 – on the strip; t3 – on the melt), which represent the temperature change over time; I – contact pair between the strip and the melt (two lines to create contact)

нестационарной теплопроводности методом конечных элементов с использованием пакета ANSYS [6 – 15].

Установлено, что во время прохождения основной полосы через расплав металла плакирующих слоев в течение 10 – 15 с ее температура составляет 900 – 1000 °С (рис. 2), то есть происходит оплавление полосы [3 – 5]. За этот промежуток времени толщина стальной оболочки плакирующих слоев на выходе из кристаллизатора достигнет 10 мм, что позволит обеспечить заданную степень деформации плакирующих слоев и получить необходимое соотношение толщин слоев биметаллической полосы.

На втором этапе расчета необходимо определить напряженно-деформированное состояние металлов основной полосы и плакирующих слоев при получении

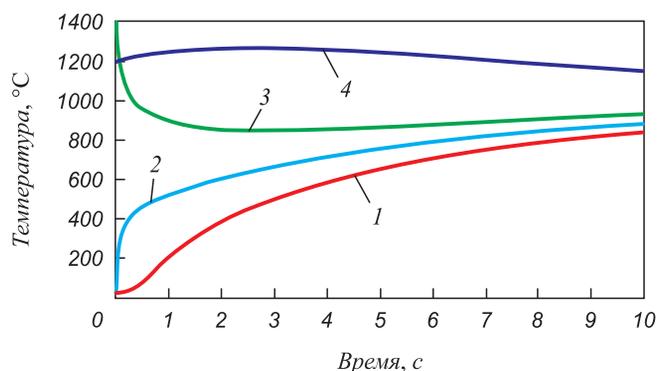


Рис. 2. Изменение температуры в точках t1 (1), t2 (2), t3 (3) и t4 (4) при коэффициенте контактной теплопередачи 10 000 Вт/(м²·К)

Fig. 2. Temperature change at points t1 (1), t2 (2), t3 (3) and t4 (4) at a contact heat transfer coefficient of 10 000 W/(m²·K)

биметалла сталь 09Г2С – сталь Ст3 – сталь 09Г2С на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Для расчета коэффициент трения между плакирующим слоем и бойком принят равным 0,3, а между плакирующим слоем и полосой – 0,6. Температура наружной поверхности оболочки плакирующих слоев составляет 1200 °С, а внутренней поверхности оболочки – 1450 °С. Расчет выполнен для двух значений сопротивления деформации (160 и 240 МПа) и трех значений толщин плакирующих слоев (2, 4 и 6 мм). Результаты получены решением задачи упругопластичности методом конечных элементов с использованием пакета ANSYS [6 – 15].

Установлено, что при обжатии стального трехслойного слитка происходит взаимное смещение основной полосы и плакирующих слоев, что способствует разрушению нежелательных межслойных образований и повышению прочности соединения слоев биметалла. Причем взаимное смещение слоев биметалла зависит от степени деформации плакирующих слоев и наибольшее смещение (2,86 мм) слоев имеет место при получении биметалла с плакирующими слоями толщиной 2 мм, при этом степень их деформации составляет 80 %.

Для обеспечения заданного соотношения слоев биметаллической полосы следует учитывать величину обжатия нагретой основной стальной полосы, которая зависит от ее сопротивления деформации и степени деформации плакирующих слоев. На рис. 3 представлена зависимость величины обжатия основной полосы из стали Ст3 от ее сопротивления деформации и толщины плакирующего слоя при получении стальных трехслойных биметаллических полос на установке непрерывного литья и деформации; толщина плакирующего слоя из

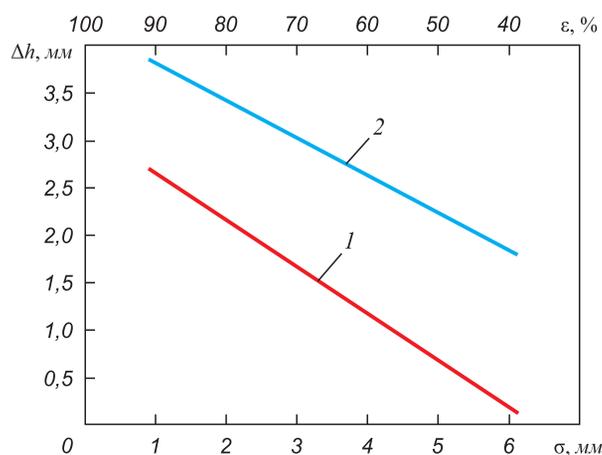


Рис. 3. Зависимость величины обжатия основной полосы из стали Ст3 от ее сопротивления деформации и толщины плакирующего слоя:

I – $\sigma = 160$ МПа; 2 – $\sigma = 240$ МПа

Fig. 3. Dependence of compression value of the main strip of St3 steel on its deformation resistance and thickness of the cladding layer:

I – $\sigma = 160$ МПа; 2 – $\sigma = 240$ МПа

стали 09Г2С на выходе из кристаллизатора составляет 10 мм при разных значениях σ .

Установлено, что при получении стального биметаллического слитка с плакирующими слоями толщиной 2 и 4 мм и при сопротивлении деформации основной полосы 240 МПа величина ее обжатия составляет 2,1 и 1,2 мм [3 – 5, 16, 17].

На рис. 4 приведены закономерности распределения осевых SX и SU , касательных SXY напряжений на линии контакта плакирующего слоя с бойком при получении биметаллической полосы с толщиной плакирующих слоев 4 мм.

Установлено, что на контактных поверхностях биметаллической полосы с бойками возникают высокие сжимающие напряжения 260 МПа, которые способствуют получению однородной и мелкозернистой структуры металла плакирующих слоев.

Для оценки результатов теоретического исследования на опытно-промышленной установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод» получены биметаллические полосы сталь 09Г2С – сталь 13ХФА – сталь 09Г2С толщиной 16 и шириной 120 мм (рис. 5).

Следует отметить образование мелкодисперсной зеренной структуры плакирующего слоя из стали 09Г2С (в которой ферритную фазу разбивали на отдельные фрагменты), равномерно распределенной между зернами перлита (рис. 6). В зоне контакта плакирующего

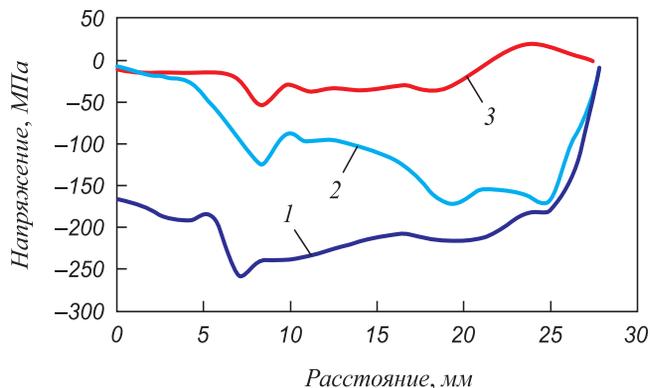


Рис. 4. Характер осевых напряжений по осям OX (SX) (1), OY (SU) (2) и касательных (SXY) (3) на линии контакта плакирующего слоя с бойком (толщина плакирующего слоя 4 мм; трение между бойком и плакирующим слоем – 0,3)

Fig. 4. Nature of axial stresses along the axes OX (SX) (1), OY (SU) (2) and tangential (SXY) (3) on contact line of the cladding layer with the striker (thickness of the cladding layer – 4 mm; friction between the striker and the cladding layer – 0.3)

слоя с основной полосой отсутствуют макродефекты и расслоения [18 – 21].

Выводы

При исследовании технологии получения стальных трехслойных биметаллических полос на установке сов-



Рис. 5. Участок непрерывного литья и деформации:
1 – индукционная печь; 2 – электродвигатель постоянного тока; 3 – редуктор-синхронизатор; 4 – станина установки

Fig. 5. Continuous casting and deformation section:
1 – induction furnace; 2 – DC electric motor; 3 – synchronizer gearbox; 4 – unit bed

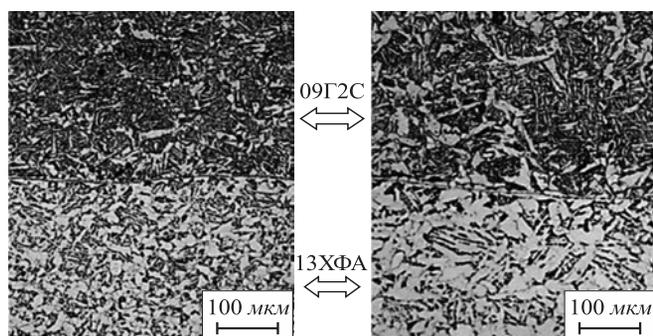


Рис. 6. Микроструктура стальных полос в зоне контактного взаимодействия bimetalлической композиции

Fig. 6. Microstructure of steel strips in the contact interaction zone of a bimetallic composition

мещенного процесса непрерывного литья и деформации установлено, что за время прохождения стальной основной полосы через расплав металла плакирующих слоев не происходит оплавления основной полосы.

При обжатии бойками установки bimetalлического слитка происходит взаимное смещение его слоев в очаге деформации, что способствует разрушению межслойных нежелательных образований в зоне соединения слоев и повышению прочности их сцепления. Кроме того, высокие сжимающие напряжения на контактных поверхностях bimetalлической полосы с бойками способствуют получению однородной и мелкозернистой структуры металла плакирующих слоев. При получении на установке стальных трехслойных bimetalлических полос происходит обжатие основной полосы до 2,1 мм, что следует учитывать при разработке технологии получения bimetalлической полосы.

При исследовании технологии получения стальных трехслойных bimetalлических полос на опытно-промышленной установке непрерывного литья и деформации установлено, что обеспечивается соединение слоев без видимых в зоне контакта макродефектов и расслоений, получение однородной и мелкозернистой структуры металла плакирующих слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Судник А.В., Петров И.В., Галиновский А.Л., Колпаков В.И., Моисеев В.А. Перспективные направления применения bimetalлов в машиностроении // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2015. № 2. С. 80–88.
2. Лехов О.С., Михалев А.В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства листов из стали для сварных труб. Теория и расчет. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2017. 151 с.
3. Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Исследование процесса получения трехслойных стальных bimetalлических полос на установке непрерывного литья и деформации. Сообщение 1 // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 8. С. 594–599. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-594-599>
4. Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Исследование процесса получения трехслойных стальных bimetalлических полос на установке непрерывного литья и деформации. Сообщение 2 // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 10. С. 763–768. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-763-768>
5. Лехов О.С., Гузанов Б.Н., Михалев А.В., Шевелев М.М., Билалов Д.Х. Технология получения многослойных стальных полос на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации // *Сталь*. 2019. № 11. С. 70–74.
6. ANSYS. *Structural Analysis Guide*. Rel. 15.0.
7. Плохих А.П., Пустырский С.В. Моделирование процесса пластической деформации многослойных металлических материалов. В кн.: Сб. докладов Международного научно-технического конгресса «ОМД 2014». *Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии*. Ч. 1. М.: изд. ООО «Белый ветер», 2014. С. 221–226.
8. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling // *Steel Research International*. 2011. Vol. 82. No. 10. P. 1240–1247. <https://doi.org/10.1002/srin.201100078>
9. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in of tubes under tension // *Journal of Materials Processing Technology*. 2010. Vol. 210. No. 2. P. 336–362. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.09.024>
10. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numerical and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special
1. Sudnik A.V., Petrov I.V., Galinovskii A.L., Kolpakov V.I., Moiseev V.A. Promising areas of bimetal application in mechanical engineering. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii*. 2015, no. 2, pp. 80–88. (In Russ.).
2. Lekhov O.S., Mikhalev A.V. *Unit of Combined Continuous Casting and Deformation Process for the Production of Steel Sheets for Welded Pipes. Theory and Calculation*. Yekaterinburg: Izd-vo UMTs UPI, 2017, 151 p. (In Russ.).
3. Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. Production of three-layer steel bimetallic strips in the unit of continuous casting and deformation. Report 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 8, pp. 594–599. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-594-599>
4. Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. Production of three-layer steel bimetallic strips in the unit of continuous casting and deformation. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 10, pp. 763–768. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-763-768>
5. Lekhov O.S., Guzanov B.N., Mikhalev A.V., Shevelev M.M., Bilalov D.Kh. Production of composite steel strips on continuous casting and deformation assembly. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 11, pp. 819–823. <https://doi.org/10.3103/S0967091219110093>
6. ANSYS. *Structural Analysis Guide*. Rel. 15.0.
7. Plokhikh A.P., Pustyrskii S.V. Modeling of plastic deformation of multilayer metal materials. In: *Proceedings of the Int. Sci. and Tech. Congress "OMD 2014. Fundamental Problems. Innovative Materials and Technologies". Part 1*. Moscow: Belyi veter, 2014, pp. 221–226. (In Russ.).
8. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling. *Steel Research International*. 2011, vol. 82, no. 10, pp. 1240–1247. <https://doi.org/10.1002/srin.201100078>
9. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in of tubes under tension. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010, vol. 210, no. 2, pp. 336–362. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.09.024>
10. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numerical and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special

- form // *Applied Mathematical Modelling*. 2013. Vol. 37. No. 10-11. P. 6918–6928. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026>
11. Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. *Metal Forming and Finite-Element Method*. New York: Oxford University Press, 1989. 377 p.
 12. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication // *High Performance Computing for Computational Science. VECPAR 2012*. Berlin, Heidelberg: Springer. 2013. P. 128–139.
 13. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: *Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technol. Conf., Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982*, New York, 1982. P. 264–270.
 14. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis // *Journal of Materials Processing Technology*. 1997. Vol. 72. No. 1. P. 32–41. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00126-X)
 15. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. *Mechanics of Sheet Metal Forming*. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, 2002. 211 p.
 16. Эренберг Х.-Ю. Литье и обжатие с разливки тонких слябов на заводе фирмы «Маннесман ререн-верке АГ». В кн.: *Металлургическое производство и технология металлургических процессов*. М.: Металлургия, 1990. С. 46–56.
 17. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs // *Transact. Iron and Steel Inst. Japan*. 1978. Vol. 18. No. 8. P. 510–518. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.18.510>
 18. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs // *Tetsu-to-Hagane*. 1977. Vol. 63. No. 8. P. 1297–1304. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1297
 19. Слюсарев М.В. Исследование параметров качества биметаллических листов // *Вестник ВолГУ*. 2007. Серия 9. Вып. 6. С. 176–184.
 20. Шляхова Г.В., Баранникова С.А., Бочкарева А.В., Ли Ю.В., Зув Л.Б. Исследование структуры биметалла конструкционная углеродистая сталь – нержавеющая сталь // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 4. С. 300–305. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-300-305>
 - form. *Applied Mathematical Modelling*. 2013, vol. 37, no. 10-11, pp. 6918–6928. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026>
 11. Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. *Metal Forming and Finite-Element Method*. New York: Oxford University Press, 1989, 377 p.
 12. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication. *High Performance Computing for Computational Science. VECPAR 2012*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, pp. 128–139.
 13. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: *Applied Mathematical, and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technol. Conf., Pittsburgh, Pa, 28-31 March 1982*. New York, 1982, pp. 264–270.
 14. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, vol. 72, no. 1, pp. 32–41. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00126-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00126-X)
 15. Marciniak Z., Duncan J.L., Hu S.J. *Mechanics of Sheet Metal Forming*. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd, 2002, 211 p.
 16. Erenberg Kh.-Yu. Casting and compression from thin slabs casting at the plant of “Mannesman Rehren-Werke AG”. In: *Metallurgical Production and Technology of Metallurgical Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1990, pp. 46–56. (In Russ.).
 17. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs. *Transact. Iron and Steel Inst. Japan*. 1978, vol. 18, no. 8, pp. 510–518. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.18.510>
 18. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1977, vol. 63, no. 8, pp. 1297–1304. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1297
 19. Slyusarev M.V. Investigation of the quality parameters of bimetallic sheets. *Vestnik VolGU*. 2007, ser. 9, no. 6, pp. 176–184. (In Russ.).
 20. Shlyakhova G.V., Barannikova S.A., Bochkareva A.V., Li Yu.V., Zuev L.B. Study of the structure of bimetal construction carbon steel-stainless steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 4, pp. 300–305. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-300-305>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Олег Степанович Лехов, д.т.н., профессор кафедры инжиниринга и профессионального обучения в машиностроении и металлургии, Российский государственный профессионально-педагогический университет
E-mail: MXLehov38@yandex.ru

Максим Михайлович Шевелев, к.т.н., коммерческий директор, ОАО «Уральский трубный завод»
E-mail: MMShevelev@mail.ru

Oleg S. Likhov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Engineering and Vocational Training in Machinery and Metallurgy, Russian State Professional Pedagogical University
E-mail: MXLehov38@yandex.ru

Maksim M. Shevelev, Cand. Sci. (Eng.), Commercial Director, JSC “Ural Pipe Plant”
E-mail: MMShevelev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021
 После доработки 07.04.2021
 Принята к публикации 19.04.2021

Received 10.02.2021
 Revised 07.04.2021
 Accepted 19.04.2021



Оригинальная статья

УДК 553.3

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-761-767



РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ БЕСКОНТАКТНЫМ И КОНТАКТНЫМ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Н. Косдаулетов¹, Е. К. Мухамбетгалиев², В. Е. Рошин¹¹ Южно-Уральский государственный университет (НИУ) (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)² Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Республика Казахстан, 100009, Караганда, ул. Ермакова, 63)

Аннотация. Экспериментально подтверждена возможность совместного селективного твердофазного восстановления железа и фосфора в железомарганцевой руде. Эксперименты проведены в лабораторной печи Таммана при температуре 1000 °С и выдержке в течение 2 и 5 ч. Приведены результаты исследования фазового состава и соотношения количества фаз продуктов восстановления, а также их химического состава. Установлено, что при восстановительном обжиге в атмосфере СО обеспечивается переход из оксидной фазы в металлическую только железа и фосфора. При этом в оксидной фазе руды повышается концентрация оксида марганца MnO. Использование в качестве восстановителя твердого углерода в этих же условиях приводит к переходу в металлическую фазу вместе с железом и фосфором части марганца. Исходя из полученных данных предлагается селективное восстановление железа и фосфора проводить при температуре 1000 °С восстановительным газом. Газовое восстановление позволит использовать для металлизации железа и фосфора в железомарганцевой руде существующие газовые, в частности, многоподовые печи, а в качестве восстановителя и энергоносителя – природный газ, в том числе обогащенный водородом, и даже чистый водород. Благодаря этому на стадии металлизации руды при производстве марганцевых сплавов могут быть уменьшены выбросы парникового газа CO₂. Результаты работы могут быть использованы при разработке теоретических и технологических основ переработки железомарганцевых руд с повышенным содержанием фосфора, которые существующими технологиями не перерабатываются.

Ключевые слова: железомарганцевая руда, марганец, ферромарганец, фосфор, железо, концентрат, карботермическое прямое и косвенное восстановление, температура восстановления

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90112, а также при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-48-740034.

Для цитирования: Косдаулетов Н., Мухамбетгалиев Е.К., Рошин В.Е. Разделение компонентов железомарганцевой руды бесконтактным и контактными карботермическим восстановлением // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 761–767.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-761-767>

Original article

SEPARATION OF FERROMANGANESE ORE COMPONENTS BY NON-CONTACT AND CONTACT CARBOTHERMIC REDUCTION

N. Kosdauletov¹, E. K. Mukhambetgaliev², V. E. Roshchin¹¹ South Ural State University (NRU) (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)² Abishev Chemical-Metallurgical Institute (63 Ermekova Str., Karaganda 100009, Republic of Kazakhstan)

Abstract. The possibility of joint selective solid-phase reduction of iron and phosphorus in ferromanganese ore has been experimentally confirmed. The experiments were carried out in a Tamman laboratory furnace at a temperature of 1000 °C and holding for two and five hours. The article presents results of the study of phase composition and phases' quantitative ratio of the reduction products, as well as chemical composition of the phases. It was established that reduction roasting in CO atmosphere provides a transition from oxide phase to metal phase only of iron and phosphorus. At the same time, the concentration of manganese oxide MnO increases in the ore oxide phase. The use of solid carbon as a reducing agent under the same conditions leads to transition to the metallic phase together with iron and phosphorus of a part of manganese. Based on the obtained data, it is proposed to selectively reduce iron and phosphorus at a temperature of 1000 °C with a reducing gas. Gas reduction will make it possible to use existing gas furnaces, in particular, multi-pod furnaces, for metallization of iron and phosphorus in ferromanganese ore, and natural gas, including hydrogen – enriched gas, and even pure hydrogen, as a reducing agent and energy carrier. Due to this, at the stage of ore metallization in production of manganese alloys, greenhouse gas CO₂ emissions can be reduced. The results of the work can be used in the development of theoretical and technological bases for processing ferromanganese ores with a high content of phosphorus, which are not processed by existing technologies.

Keywords: ferromanganese ore, manganese, ferromanganese, phosphorus, iron, concentrate, carbothermic direct and indirect reduction, reduction temperature

Funding: The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, scientific project No. 20-38-90112, and with participation of Chelyabinsk Region (scientific project No. 20-48-740034).

For citation: Kosdauletov N., Mukhambetgaliev E.K., Roshchin V.E. Separation of ferromanganese ore components by non-contact and contact carbothermic reduction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 761–767. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-761-767>

ВВЕДЕНИЕ

При производстве стали марганец используется в качестве раскислителя, легирующего элемента и десульфуратора [1]. Для промышленности России требуется примерно 670 тыс. т марганцевых ферросплавов в год [2]. Несмотря на наличие на территории России ряда месторождений марганцевых руд, их разработка на промышленном уровне не ведется. Промышленное значение имеют запасы марганцевых руд Усинского месторождения (98,5 млн т), железомарганцевые руды Дурновского месторождения (около 300 тыс. т), Селезеньского месторождения (около 5 млн т), а также Кайгадатского месторождения (32,7 млн т) [2]. Однако эти месторождения России не эксплуатируются, так как руды представлены относительно бедными карбонатными, окисленными и железомарганцевыми рудами с высоким содержанием фосфора.

Для получения углеродистого ферромарганца [3, 4], а также для обогащения бедных железомарганцевых руд [5 – 8] в ряде стран в настоящее время практикуется предварительная металлизация. Изучается процесс дефосфорации высокофосфористых железных руд [9 – 13], проводятся исследования по удалению фосфора и из высокофосфористых марганцевых руд [14 – 16]. Однако большинство работ по дефосфорации марганцевых руд связано с операциями гидрометаллургии.

Пирометаллургический способ дефосфорации марганецсодержащих продуктов, разработанный в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, не нашел промышленного применения [17, 18]. Главным недостатком процесса является продувка жидкого сплава в электродуговой печи взрывоопасным газом CO, а также большой расход энергии на плавление марганцевой руды или концентрата.

В настоящее время для таких руд существует лишь один способ передела – электроплавка для глубокой дефосфорации с получением низкофосфористого шлака [19]. Эта технологическая схема получения стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов до настоящего времени является незаменимым, но весьма неэффективным металлургическим процессом. Главные недостатки этого процесса – высокая энергоемкость и большие потери марганца.

В работе [20] было выполнено термодинамическое моделирование процесса восстановительного обжига железомарганцевой руды с высоким содержанием фос-

фора в присутствии твердого углерода или в атмосфере CO. Показано, что железо в такой руде восстанавливается и твердым углеродом, и оксидом углерода CO до металлического состояния, а марганец – только до оксида MnO, а степень восстановления фосфора зависит от количества твердого восстановителя и продолжительности обжига в атмосфере CO. Таким образом, для получения концентрата оксидов марганца с низким содержанием железа и фосфора целесообразно проводить предварительную металлизацию руды с использованием относительно слабого газообразного восстановителя и подбирать оптимальное сочетание температуры и продолжительности обжига. Использование в качестве восстановителя газов является актуальной задачей еще и в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий^{1, 2}.

Целью настоящего исследования является сравнение условий совместного селективного твердофазного восстановления железа и фосфора в железомарганцевой руде твердым углеродом и газообразным восстановителем для получения концентрата оксидов марганца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали железомарганцевую руду Селезеньского месторождения с относительно высоким содержанием железа и фосфора.

Эксперименты проводили в герметизированной печи сопротивления (печь Таммана) с графитовым нагревателем по ранее разработанной методике для твердофазного восстановления металлов [20]. Используя ранее полученные результаты экспериментов с марганцевыми рудами разного генезиса и разными видами восстановителя [21], в качестве оптимальной температуры для восстановления железа и фосфора приняли 1000 °C.

Эксперименты по твердофазному восстановлению железа и фосфора в руде при контакте руды с твердым углеродом и только в газовой фазе проводили одновременно. Для этого в одном эксперименте использовали два реакционных тигля. В один тигель помещали смесь порошка руды и (образующегося в виде стружки при

¹ <https://www.rbc.ru/business/22/07/2020/5f1565589a794712b40faedf>

² <https://ecolog29.ru/ehkologiya-i-gosudarstvo/biruzovyyj-zhelytyj-golubojj-vybirajj-sebe-lyubojj-v-rossii-nachnut-proizvodit-chistyj-vodorod/>

обточке графитированных электродов) графита фракции $(-0,4) \div (+0,1)$ мм. Во второй тигель помещали только порошок руды. Для получения восстановительной атмосферы CO печь накрывали крышкой, тигли с реакционными смесями нагревали до температуры 1000 °С и выдерживали в течение 2 или 5 ч. Температуру контролировали вольфрам-рениевой термопарой BP5/BP20 (рис. 1).

После эксперимента по восстановлению печь охлаждали и извлекали тигли. Реакционную смесь руды с твердым углеродом рассеивали для удаления остатков углерода и отбирали образцы для рентгенофазового анализа продуктов восстановления.

Далее раздельно плавляли реакционную смесь, полученную в каждом из тиглей, с целью получения металла и шлака. Для этого в рабочее пространство печи сопротивления устанавливали корундовый тигель с обожженной на первой стадии рудой, печь нагревали до температуры плавления обожженной руды и выдерживали примерно 5 мин. После этого печь выключали и охлаждали расплав вместе с печью до комнатной температуры. Полученные образцы продукта плавления заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз в продуктах плавления определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL.

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов после восстановления проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения «Match». Количественную оценку фазового состава

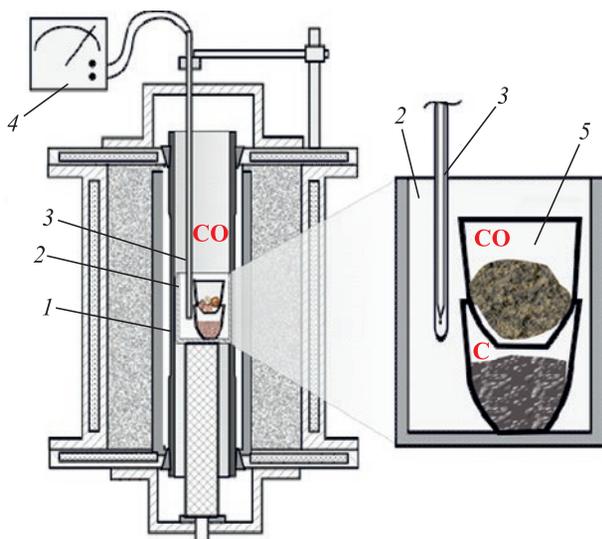


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 – нагреватель; 2 – контейнер с тиглями; 3 – термопара; 4 – милливольтметр; 5 – тигли с образцами

Fig. 1. Scheme of the experiment:

1 – heater; 2 – container with crucibles; 3 – thermocouple; 4 – milli-voltmeter; 5 – crucibles with samples

продуктов восстановительного обжига проводили с помощью приложения Rietveld Refinement.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2. приведены дифрактограмма исходной железомарганцевой руды, а также дифрактограммы образцов после восстановительного обжига в атмосфере CO и в контакте с твердым углеродом при температуре 1000 °С после выдержки в течение 5 ч. Дифрактограммы образцов после восстановительного обжига в течение 2 ч не приведены, поскольку состав фаз с изменением продолжительности обжига не изменяется. Можно лишь отметить, что с увеличением продолжительности выдержки в атмосфере CO увеличивается количество фазы Fe_3P .

Согласно результатам рентгенофазового анализа в исходной руде присутствуют оксиды, карбонаты, гидраты марганца, железа, кремния и кальция, что соответствует типу руды пиролюзит-псиломеланового состава (рис. 2, а). Фосфор в исходной руде сосредоточен в минералах $(Fe_{1,3}H_2O_5P)$ и (Fe_3O_7P) .

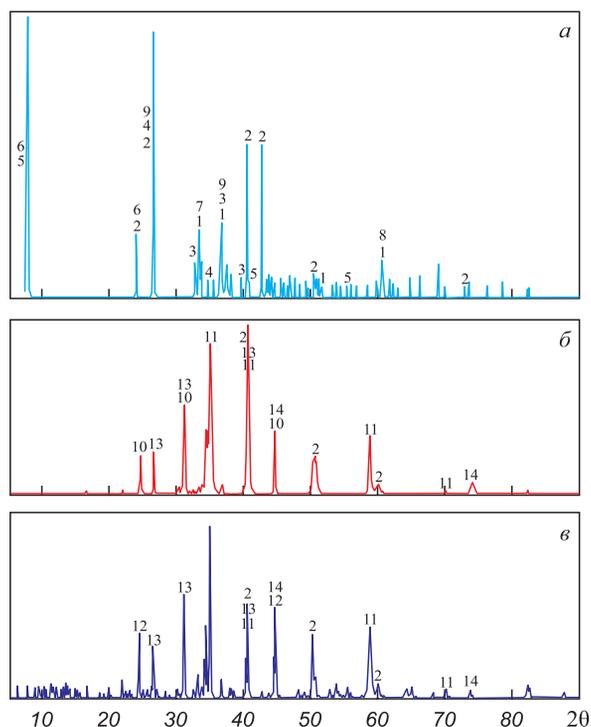


Рис. 2. Дифрактограммы руды в исходном состоянии (а), после обжига в течение 5 ч в атмосфере CO (б) и в контакте с твердым углеродом (в):

1 – MnO_2 ; 2 – SiO_2 ; 3 – Fe_3O_7P ; 4 – $Fe_{1,3}H_2O_5P$; 5 – $CaCO_3$; 6 – $FeCO_3$; 7 – Mn_2O_3 ; 8 – $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$; 9 – Fe_2O_3 ; 10 – (Fe_3P) ; 11 – (MnO) ; 12 – $(Fe_{0,95}Mn_{0,05})$; 13 – (Mn_2SiO_4) ; 14 – (Fe)

Fig. 2. Diffractograms of ore in the initial state (а), and after roasting for 5 hours in atmosphere of CO (б) and in contact with solid carbon (в):

1 – MnO_2 ; 2 – SiO_2 ; 3 – Fe_3O_7P ; 4 – $Fe_{1,3}H_2O_5P$; 5 – $CaCO_3$; 6 – $FeCO_3$; 7 – Mn_2O_3 ; 8 – $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$; 9 – Fe_2O_3 ; 10 – (Fe_3P) ; 11 – (MnO) ; 12 – $(Fe_{0,95}Mn_{0,05})$; 13 – (Mn_2SiO_4) ; 14 – (Fe)

В результате обжига в атмосфере CO в смеси появились железо α -Fe, фосфид железа Fe_3P , оксид марганца MnO, кварцит SiO_2 и тефроит Mn_2SiO_4 (рис. 2, б). В образцах, в которых руда контактировала с твердым углеродом, присутствуют железо (α -Fe), оксид марганца MnO, кварцит SiO_2 , тефроит Mn_2SiO_4 и сплав железа с марганцем $Fe_{0,95}Mn_{0,05}$ (рис. 2, в). На дифрактограммах образцов, контактировавших с твердым углеродом, не обнаруживается фосфор. Можно предположить, что фосфор находится в виде раствора в сплаве $Fe_{0,95}Mn_{0,05}$.

На рис. 3 представлены результаты определения количества фаз, содержащихся в железомарганцевой руде после восстановительного обжига при температуре 1000 °С. После восстановительного обжига в атмосфере CO с увеличением продолжительности выдержки

содержание Mn_2SiO_4 уменьшается, а содержание MnO увеличивается. В результате увеличения количества восстановленного фосфора растет количество Fe_3P , а содержание железа уменьшается (рис. 3, а).

После восстановительного обжига с твердым углеродом при этих же условиях увеличение продолжительности выдержки приводит к росту количества фазы Mn_2SiO_4 , а количество фаз MnO и SiO_2 соответственно уменьшается. Образование тефроита Mn_2SiO_4 , по-видимому, затрудняет также восстановление марганца, поскольку при этом уменьшается количество металлического сплава $Fe_{0,95}Mn_{0,05}$ (рис. 3, б).

Такой характер распределения железа и марганца между фазами подтверждается и картами распределения этих элементов в компонентах продуктов твердофазного восстановления (рис. 4). Видно, что

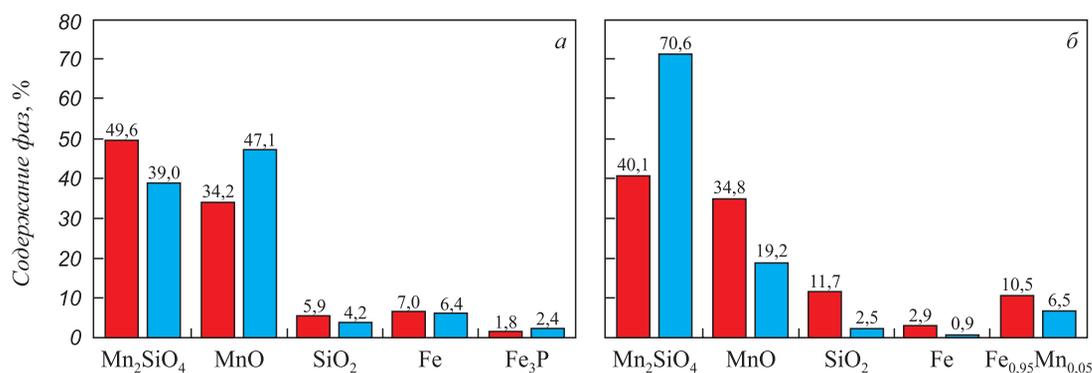


Рис. 3. Результаты анализа количества фаз после восстановительного обжига при температуре 1000 °С в атмосфере CO (а) или с твердым углеродом (б) в течение 2 (■) и 5 ч (■)

Fig. 3. Results of quantitative analysis of the phases after the reduction roasting at a temperature of 1000 °C in an atmosphere with CO (a) or with solid carbon (b) for 2 (■) and 5 hours (■)

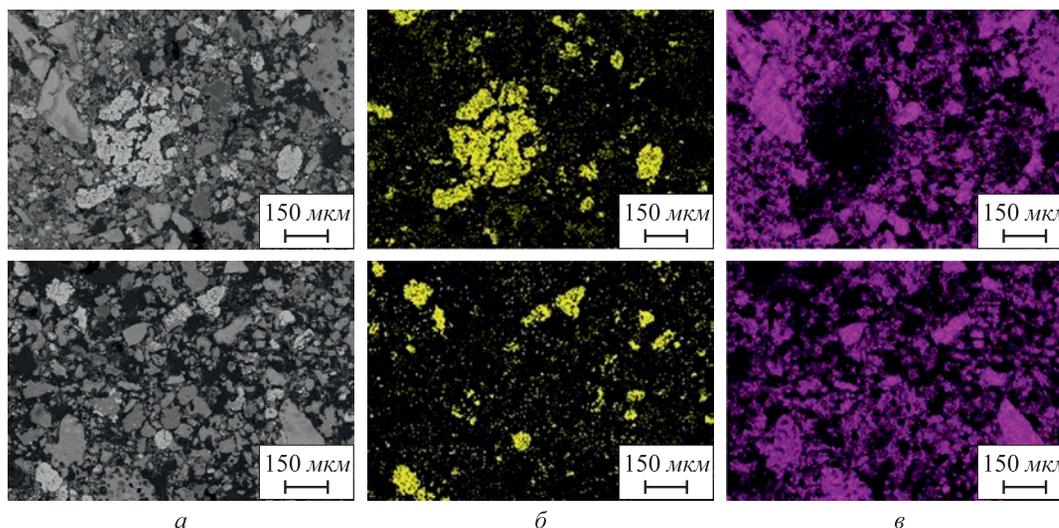


Рис. 4. Карта распределения элементов после восстановления в атмосфере CO (вверху) и в контакте с твердым углеродом (внизу) при 1000 °С в течение 5 ч:

а – электронное изображение; б и в – распределение Fe и Mn

Fig. 4. Map of the elements distribution after reduction in the atmosphere of CO (top) and in contact with solid carbon at 1000 °C for 5 hours:

а – electronic image; б and в – distribution of Fe and Mn

и при восстановлении в атмосфере CO, и при контакте с углеродом практически все железо находится в металлической фазе (рис. 4, б), а марганец сосредоточен вне металлических частиц. Но после восстановления твердым углеродом на картах выявляется присутствие марганца и в некоторых металлических частицах (рис. 4, в). Распределение фосфора на картах выглядит равномерным и не выявляет каких-либо характерных особенностей, что, по-видимому, обусловлено его малой концентрацией. Содержание элементов после восстановления в атмосфере CO и твердым углеродом приведено в табл. 1.

Содержание элементов после восстановления в атмосфере CO и твердым углеродом приведено в табл. 2.

На рис. 5 представлен вид концентратов после плавления. В результате плавления и изотермической выдержки концентрата, полученного восстановлением в атмосфере CO, в тигле образовалась вязкая шлаковая масса, в которой после охлаждения обнаруживаются корольки металла (рис. 5, а). Попытка измельчения и магнитная сепарация продуктов плавки оказались неэффективны, поскольку вместе с металлом магнитным полем извлекается и большое количество шлака.

Концентрат, полученный восстановлением углеродом, разделяется на металл и шлак (рис. 5, б). Согласно результатам анализа шлак состоит из оксидов марганца, кремния, алюминия и кальция. Преобладающими

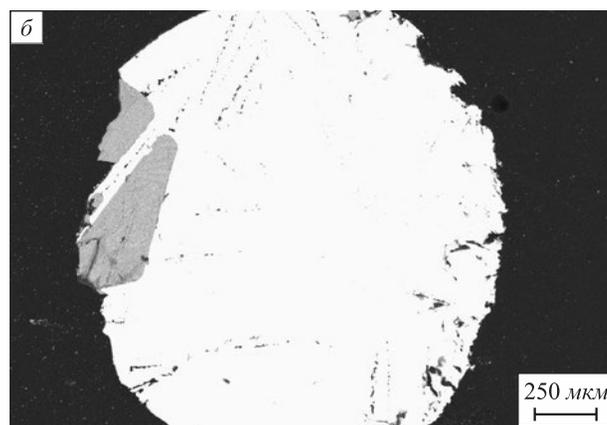
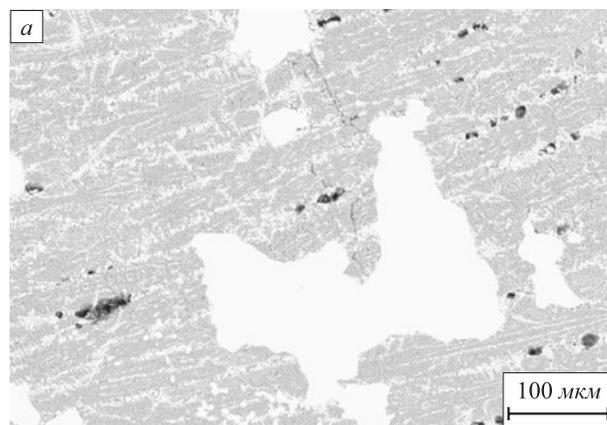


Рис. 5. Шлак и металл после плавления восстановленного в атмосфере CO в течение 5 ч концентрата (а) и восстановленный твердым углеродом металл в концентрате после восстановления в течение 5 ч (б)

Fig. 5. Slag and metal after melting of the concentrate reduced in the atmosphere of CO for 5 hours (a) and the metal reduced by solid carbon in the concentrate after reduction for 5 hours (b)

Т а б л и ц а 1

Содержание элементов после восстановления в атмосфере CO и твердым углеродом

Table 1. Content of the elements after reduction in atmosphere of CO and by solid carbon

Элемент	Содержание, (ат. %), элементов						
	O	Al	Si	P	Mn	Fe	Ba
CO	30	1,8	13,6	0,1	29,6	22,6	2,1
C _{тв}	33	1,7	13,0	0,2	35,1	14,6	2,7

Т а б л и ц а 2

Содержание элементов после восстановления в атмосфере CO и твердым углеродом

Table 2. Content of the elements after reduction in atmosphere of CO and by solid carbon

Точка анализа	Содержание, (ат. %), элементов							
	O	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Cu
Площадь 1	0	0	0	0,1	0	0	97,4	2,5
Площадь 2	66	0,3	12,0	0	0,4	17,5	4,2	0
Площадь 3	65	1,6	13,2	0	0,9	18,9	0,3	0
Площадь 4	0	0	0	1,7	0	11,5	86,8	0

оксидами шлака являются оксиды марганца. Металл содержит железо, марганец и фосфор.

Выводы

Восстановление газообразным оксидом углерода CO при температуре 1000 °C позволяет перевести железо и фосфор в металлическую фазу при практически полном сохранении марганца в составе оксидной фазы. Использование в качестве восстановителя твердого углерода ведет к переходу в металлическую фазу вместе с железом и фосфором также заметного количества марганца даже при относительно низкой (1000 °C) температуре восстановления.

Селективное восстановление железа и фосфора восстановительным газом при температуре 1000 °C позволяет использовать в качестве восстановителя и энергоносителя природный газ, в том числе обогащенный водородом, или даже чистый водород, и уменьшить тем самым углеродный эквивалент, а для металлизации железа в железомарганцевой руде можно использовать существующие газовые, в частности, многоподовые печи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Дашевский В.Я., Александров А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Проблема марганца в российской металлургии // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 8. С. 579–590. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-579-590>
2. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Едильбаев А.И., Едильбаев Б.А. Марганцевые руды Кемеровской области – Кузбасса и методы их обогащения // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 5. С. 344–350. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-344-350>
3. Kononov R., Ostrovski O., Ganguly S. Carbothermal solid state reduction of manganese ores: 3. Phase development // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 8. P. 1115–1122. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1115>
4. Chen J., Tian P.F., Song X.A., Li N., Zhou J.X. Microstructure of solid phase reduction on manganese oxide ore fines containing coal by microwave heating // Journal of Iron and Steel Research International. 2010. Vol. 17. No. 3. P. 13–20. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60066-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60066-0)
5. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology // Minerals Engineering. 2020. Vol. 152. Article 106359. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106359>
6. Gao L., Liu Z., Pan Y., Feng C., Ge Y., Chu M. A study on separation of Mn and Fe from high-alumina ferruginous manganese ores by the carbothermal roasting reduction process // Advanced Powder Technology. 2020. Vol. 31. No. 1. P. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.09.036>
7. Liu B., Zhang Y., Su Z., Lu M., Peng Z., Li G., Jiang T. Formation mechanism of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ by solid-state reaction of MnO_2 and Fe_2O_3 in air atmosphere: morphologies and properties evolution // Powder Technology. 2017. Vol. 313. P. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.03.012>
8. Liu B., Zhang Y., Wang J., Wang J., Su Z., Li G., Jiang T. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process // Applied Surface Science. 2018. Vol. 444. P. 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.234>
9. Gao P., Sun Y.S., Ren D.Z., Han Y.X. Growth of metallic iron particles during coal-based reduction of a rare earths-bearing iron ore // Mining, Metallurgy and Exploration. 2013. Vol. 30. P. 74–78. <https://doi.org/10.1007/bf03402343>
10. Li Y.J., Sun Y.S., Han Y.X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. P. 3428–3433. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62884-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62884-8)
11. Tang H.Q., Guo Z.C., Zhao Z.L. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation // Journal of Iron and Steel Research International. 2010. Vol. 17. No. 9. P. 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60133-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60133-1)
12. Kim D.-Y., Kim H.-S., Jung S.-M. Production of (Mn, Fe)-carbide containing low phosphorus by carbothermic reduction of Mn oxide and Fe oxide // ISIJ International. 2015. Vol. 55. No. 3. P. 504–512. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.504>
13. Салихов С.П., Сулеймен Б., Рошин В.Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовой руды // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Т. 63. № 7. С. 560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>
14. Грошкова А.Л., Полулях Л.А., Травянов А.Я., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. Распределение фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи // Известия вузов. Черная металлургия. 2007. № 11. С. 12–16.
15. Iwama T., Du Chuan-ming, Gao Xu, Kim S., Ueda S., Kitamura S. Extraction of phosphorus from steelmaking slag by selective leach-
1. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. Problem of manganese in the Russian metallurgy. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 8, pp. 579–590. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-579-590>
2. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Edil'baev A.I., Edil'baev B.A. Manganese ores of the Kemerovo Region-Kuzbass and methods of their enrichment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 5, pp. 344–350. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-5-344-350>
3. Kononov R., Ostrovski O., Ganguly S. Carbothermal solid state reduction of manganese ores: 3. Phase development. *ISIJ International*. 2009, vol. 49, no. 8, pp. 1115–1122. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1115>
4. Chen J., Tian P.F., Song X.A., Li N., Zhou J.X. Microstructure of solid phase reduction on manganese oxide ore fines containing coal by microwave heating. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2010, vol. 17, no. 3, pp. 13–20. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60066-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60066-0)
5. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology. *Minerals Engineering*. 2020, vol. 152, article 106359. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106359>
6. Gao L., Liu Z., Pan Y., Feng C., Ge Y., Chu M. A study on separation of Mn and Fe from high-alumina ferruginous manganese ores by the carbothermal roasting reduction process. *Advanced Powder Technology*. 2020, vol. 31, no. 1, pp. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.09.036>
7. Liu B., Zhang Y., Su Z., Lu M., Peng Z., Li G., Jiang T. Formation mechanism of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ by solid-state reaction of MnO_2 and Fe_2O_3 in air atmosphere: morphologies and properties evolution. *Powder Technology*. 2017, vol. 313, pp. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.03.012>
8. Liu B., Zhang Y., Wang J., Wang J., Su Z., Li G., Jiang T. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process. *Applied Surface Science*. 2018, vol. 444, pp. 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.234>
9. Gao P., Sun Y.S., Ren D.Z., Han Y.X. Growth of metallic iron particles during coal-based reduction of a rare earths-bearing iron ore. *Mining, Metallurgy and Exploration*. 2013, vol. 30, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1007/bf03402343>
10. Li Y.J., Sun Y.S., Han Y.X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013, vol. 11, pp. 3428–3433. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62884-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62884-8)
11. Tang H.Q., Guo Z.C., Zhao Z.L. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2010, vol. 17, no. 9, pp. 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60133-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60133-1)
12. Kim D.-Y., Kim H.-S., Jung S.-M. Production of (Mn, Fe)-carbide containing low phosphorus by carbothermic reduction of Mn oxide and Fe oxide. *ISIJ International*. 2015, vol. 55, no. 3, pp. 504–512. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.504>
13. Salikhov S.P., Suleimen B., Roshchin V.E. Selective reduction of iron and phosphorus from oolitic ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 7, pp. 560–567. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>
14. Groshkova A.L., Polulyakh L.A., Travyanov A.Ya., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Distribution of phosphorus between phases during high-carbon ferromanganese smelting in a blast furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 11, pp. 12–16. (In Russ.).
15. Iwama T., Du Chuan-ming, Gao Xu, Kim S., Ueda S., Kitamura S. Extraction of phosphorus from steelmaking slag by selective

- ing using citric acid // *ISIJ International*. 2018. Vol. 58. No. 7. P. 1351–1360.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-658>
16. Shin D.J., Gao X., Ueda S., Kitamura S.Y. Selective recovery of P and Mn from steelmaking slag by carbothermic reduction. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018. Vol. F10. P. 305–311.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-72138-5_31
 17. Пат. № 2594997 РФ. Способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов / В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, Л.А. Полулях и др. Заявл. 26.06.2015; опубл. 20.08.2016. Бюл. № 23.
 18. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И., Овчинникова Г.А. Марганцевые ферросплавы из отечественных руд. В кн.: Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. М.: Интерконтакт Наука, 2018. С. 313–326.
 19. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Ч. 1. Металлургия сплавов кремния, марганца и хрома. М.: Учеба, 2006. 117 с.
 20. Косдаулетов Н., Рошин В.Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 11-12. С. 952–959.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
 21. Kosdauletov N.Y., Roshchin V.E. Estimation of selective reduction of iron and phosphorus from manganese ores of different genesis // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 966. No. 1. Article 012036.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/966/1/012036>
- leaching using citric acid. *ISIJ International*. 2018, vol. 58, no. 7, pp. 1351–1360.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-658>
16. Shin D.J., Gao X., Ueda S., Kitamura S.Y. Selective recovery of P and Mn from steelmaking slag by carbothermic reduction. *Minerals, Metals and Materials Series*. 2018, vol. F10, pp. 305–311.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-72138-5_31
 17. Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S., Polulyakh L.A., etc. *Method of dephosphorization of manganese ores and concentrates*. Patent no. 2594997 RF. *Bulleten' izobretenii*. 2016, no. 23. (In Russ.).
 18. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I., Ovchinnikova G.A. Manganese ferroalloys from domestic ores. In: *A.A. Baikov Institute of Metallurgy of Materials Science of the Russian Academy of Sciences-80 years. Coll. of sci. papers*. Moscow: Interkontakt Nauka, 2018, pp. 313–326. (In Russ.).
 19. Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgy of Ferroalloys. Part 1. Metallurgy of Silicon, Manganese and Chromium Alloys*. Moscow: Ucheba, 2006, 117 p. (In Russ.).
 20. Kosdauletov N., Roshchin V.E. Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 11-12, pp. 952–959. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
 21. Kosdauletov N.Y., Roshchin V.E. Estimation of selective reduction of iron and phosphorus from manganese ores of different genesis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020, vol. 966, no. 1, article 012036.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/966/1/012036>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Нурлыбай Косдаулетов, аспирант кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0002-1570-4188
E-mail: kosdauletovn@susu.ru

Ербол Кенжегалылы Мухамбетгалиев, ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические расплавы», Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
ORCID: 0000-0001-6555-6817
E-mail: ye.kenzhegaliuly@gmail.com

Василий Ефимович Рошин, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0003-3648-8821
E-mail: roshchinve@susu.ru

Nurlybai Kosdauletov, Postgraduate of the Chair “Pyrometallurgical Processes”, South Ural State University
ORCID: 0000-0002-1570-4188
E-mail: kosdauletovn@susu.ru

Erbol K. Mukhambetgaliev, Leading Researcher of the Laboratory “Metallurgical Alloys”, Abishev Chemical-Metallurgical Institute
ORCID: 0000-0001-6555-6817
E-mail: ye.kenzhegaliuly@gmail.com

Vasilii E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Chair “Pyrometallurgical Processes”, South Ural State University
ORCID: 0000-0003-3648-8821
E-mail: roshchinve@susu.ru

Поступила в редакцию 09.03.2021
После доработки 08.04.2021
Принята к публикации 12.04.2021

Received 09.03.2021
Revised 08.04.2021
Accepted 12.04.2021



Оригинальная статья

УДК 669.18+544.015.3

DOI 10.17073/0368-0797-2021-10-768-777



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СТРОНЦИЯ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ

Л. А. Макровец¹, О. В. Самойлова¹, Г. Г. Михайлов¹, И. В. Бакин^{1,2}¹ Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)² ООО НПП Технология (Россия, 454901, Челябинск, п. Водрем 40, 25)

Аннотация. Впервые построена диаграмма состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–Al₂O₃, в которой могут образовываться следующие соединения: герцинит FeAl₂O₄ и пять алюминатов стронция Sr₄Al₂O₇, Sr₃Al₂O₆, SrAl₂O₄, SrAl₄O₇, SrAl₁₂O₁₉. Согласно проведенным расчетам в этой системе не образуются твердые растворы оксидов, что подтверждается литературными данными. В ходе моделирования подобраны оптимальные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для компонентов оксидного расплава (FeO, SrO, Al₂O₃). Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия проведен с использованием методики построения поверхности растворимости стронция и алюминия в металле для температур сталеварения (1550 и 1600 °С) и концентраций углерода 0,1 и 0,4 %. Рассчитаны константы равновесия реакций образования алюминатов стронция Sr₃Al₂O₆ и SrAl₂O₄ из компонентов металлического расплава для интервала температур 1550 – 1650 °С. Установлено, что остальные алюминаты стронция могут образовываться в жидком металле только при температурах выше 1750 °С. Приводится база термодинамических данных для изучаемых систем: температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих между компонентами; значения параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) для элементов в жидком железе; значения энергетических параметров теории субрегулярных ионных растворов (для оксидного расплава). Из расчетов следует, что в качестве продуктов взаимодействия в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl₂O₄ и корунда Al₂O₃.

Ключевые слова: термодинамика, раскисление, стронций, алюминий, диаграмма состояния, моделирование

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Для цитирования: Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 768–777.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-768-777>

Original article

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF STRONTIUM DEOXIDIZING ABILITY IN LIQUID IRON AT PRESENCE OF ALUMINUM

L. A. Makrovets¹, O. V. Samoiloa¹, G. G. Mikhailov¹, I. V. Bakin^{1,2}¹ South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)² LLC SPE Technology (25 Vodrem Vil. – 40, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

Abstract. Phase diagram of the ternary oxide system FeO–SrO–Al₂O₃ was constructed for the first time. In this system, the following compounds can be formed: hercynite FeAl₂O₄ and five strontium aluminates – Sr₄Al₂O₇, Sr₃Al₂O₆, SrAl₂O₄, SrAl₄O₇, SrAl₁₂O₁₉. According to the calculations performed, solid solutions of oxides are not formed in the system, as it is confirmed by the literature data. In the course of modeling, the optimal energy parameters of the theory of subregular ionic solutions were selected for the components of the oxide melt (FeO, SrO, Al₂O₃). Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid iron at presence of aluminum was carried out using the technique for constructing the surface of solubility of strontium and aluminum in metal for steelmaking temperatures (1550 and 1600 °С) and carbon concentrations of 0.1 and 0.4 %. The equilibrium constants of the reactions of formation of strontium aluminates Sr₃Al₂O₆ and SrAl₂O₄ from the components of the metal melt were calculated for the temperature range of 1550 – 1650 °С. It was found that the rest of strontium aluminates can be formed in liquid metal only at temperatures above 1750 °С. The base of thermodynamic data for the studied systems is given: temperature dependences of equilibrium constants for reactions occurring between components; values of interaction parameters of the first order (according to Wagner) for elements in liquid iron; values of energy parameters of the theory of subregular ionic solutions (for oxide melt). It follows from the calculations that the formation of strontium monoaluminate SrAl₂O₄ and corundum Al₂O₃ is most probable as the interaction products in Fe–Al–Sr–O and Fe–Al–Sr–C–O systems.

Keywords: thermodynamics, deoxidation, strontium, aluminum, phase diagram, modeling

Funding: The work was supported by the Government of the Russian Federation (Resolution No. 211 of March 16, 2013), agreement No. 02.A03.21.0011.

For citation: Makrovets L.A., SamoiloVA O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of strontium deoxidizing ability in liquid iron at presence of aluminum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 10, pp. 768–777. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-768-777>

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших операций металлургической технологии является раскисление, которое позволяет в значительной степени обеспечить качество выплавляемого металла путем формирования рационального состава неметаллических включений и понижения степени окисленности металла. Один из наиболее распространенных раскислителей расплавов на основе железа – алюминий, благодаря его сравнительной доступности и возможности получения глубоко раскисленного металла [1 – 3]. Однако форму, расположение и размер образующихся корундовых включений при использовании алюминия нельзя считать оптимальными для достижения необходимых свойств выплавляемой стали. Вследствие этого в практику металлургического производства активно внедряются технологии рафинирования и микролегирования сталей на заключительных стадиях плавки. С этой целью используются многокомпонентные сплавы, которые позволяют совершенствовать структуру кристаллизующейся стали, измельчать первичные кристаллы, способствуют глобуляризации, уменьшению количества и размеров неметаллических включений. Для достижения указанных выше целей постоянно разрабатываются новые, все более сложные по составу композиции, включающие высокоактивные щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные (РЗМ) элементы. Доказано, что особенно эффективны при рафинировании сплавы, которые содержат в своем составе комплекс ЩЗМ (не только кальций, но и барий). Также в последнее время разрабатываются сплавы, включающие и стронций.

Влияние добавок стронция на процессы раскисления и модифицирования жидкой стали и, как следствие, на качество выпускаемой металлопродукции активно обсуждается в научной литературе [4 – 9]. Часть авторов считает, что стронций в составе кальцийсодержащих лигатур, прежде всего, оказывает модифицирующее действие, благодаря чему удается уменьшить количество и размеры неметаллических включений, изменить их морфологию. Отмечается измельчение структуры металла и увеличение значений механических характеристик отливок [4 – 6]. Некоторые авторы рассматривают возможность использования стронция в качестве раскисляющего агента [7 – 9]. Кроме того, в работе [9] показано, что обработка стали сплавами Si–Sr и Si–Ba сопровождается не только раскислением, но и десульфурацией металла, формированием в нем комплексных оксисульфидных неметаллических включений микронных размеров.

Таким образом, кальций, барий и стронций попадают в жидкий металл после предварительного раскисления алюминием. Но если для систем Fe–Al–Ca–O и Fe–Al–Ba–O имеются данные по фазообразованию и термодинамике взаимодействия элементов в жидком железе [10 – 14], то для системы Fe–Al–Sr–O такие сведения в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе в присутствии алюминия с последующим построением диаграмм стабильности фаз в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O при температурах 1550 и 1600 °C.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в системах Fe–Al–Sr–O и Fe–Al–Sr–C–O выполнен с использованием методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) (диаграммы, связывающей количественные изменения в составе жидкого металла с изменениями в фазовом составе образующихся неметаллических включений). Подробно методика расчета ПРKM приведена в монографии [14]. Кратко суть методики можно описать следующим образом. Для моделирования фазовых равновесий в жидком металле необходимо определить химические реакции, которые могут происходить в металлическом расплаве исследуемых систем. Для термодинамического описания этих химических реакций используются выражения (согласно закону действующих масс), связывающие константы равновесия реакций с активностями компонентов металлического и неметаллического (в случае его наличия) расплавов, активностями компонентов газовой фазы, а также с активностями образующихся твердых веществ. Активности компонентов металлического расплава выражаются через параметры взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) элементов в жидком железе и равновесные концентрации компонентов жидкого металла. Активности компонентов неметаллического расплава определяются в соответствии с выбранной термодинамической моделью, при этом активности связаны с равновесными концентрациями компонентов такого расплава. Активность газовой фазы выражается через парциальные давления компонентов газовой фазы. Активности чистых твердых веществ принимаются равными единице. Составы металлического и неметаллического расплавов, а также парциальные

Параметры теории субрегулярных ионных растворов для расчета диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al₂O₃

Table 1. Parameters of the theory of subregular ionic solutions for calculating phase diagram of FeO–SrO–Al₂O₃ system

Система	Значения энергетических параметров, Дж/моль		
FeO–SrO	$Q_{1112} = -71\,828$	$Q_{1122} = -22\,026$	$Q_{1222} = -20\,905$
FeO–Al ₂ O ₃	$Q_{1113} = 212$	$Q_{1133} = -21\,502$	$Q_{1333} = -11\,091$
SrO–Al ₂ O ₃	$Q_{2223} = -104\,349$	$Q_{2233} = -217\,689$	$Q_{2333} = -104\,436$
FeO–SrO–Al ₂ O ₃	$Q_{1123} = -200\,000$	$Q_{1223} = -253\,200$	$Q_{1233} = -263\,800$

давления компонентов газовой фазы определяются в ходе численного решения систем полученных уравнений. При этом учитываются условия нормировки по составам жидкого металла, оксидного расплава, твердого раствора оксидов и шпинелей (при наличии) и газовой фазы.

Для построения ПРКМ необходимо определить фазовые равновесия, реализующиеся в системе FeO–SrO–Al₂O₃, при интересующих температурах 1550 и 1600 °С. В литературе фазовая диаграмма такой тройной оксидной системы отсутствует. Поэтому на первом этапе настоящего исследования было проведено термодинамическое моделирование поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al₂O₃ согласно приведенной в работе [14] методике расчета.

На основании литературных данных о диаграммах состояния двойных оксидных систем FeO–SrO [15], FeO–Al₂O₃ [16–18] и SrO–Al₂O₃ [19–21] было определено, что в системе FeO–SrO–Al₂O₃ нет твердых растворов оксидов, однако должны существовать герцинит FeAl₂O₄ ($t_{\text{пл}} = 1780$ °С) и пять алюминатов стронция Sr₄Al₂O₇ ($t_{\text{пл}} = 1880$ °С), Sr₃Al₂O₆ ($t_{\text{пл}} = 1790$ °С), SrAl₂O₄ ($t_{\text{пл}} = 2011$ °С), SrAl₄O₇ ($t_{\text{пл}} = 1830$ °С), SrAl₁₂O₁₉ ($t_{\text{пл}} = 1960$ °С).

Расчет поверхности ликвидуса системы FeO–SrO–Al₂O₃ проводили с использованием теории субрегулярных ионных растворов [14], энергетические параметры которой приведены в табл. 1. Отметим, что для моделирования тройной оксидной системы необходимы все двенадцать параметров.

Непосредственно для расчета ПРКМ необходимы значения констант равновесия реакций образования оксидов и их соединений из компонентов металлического расплава (табл. 2), а также значения параметров взаимодействия элементов в жидком железе (табл. 3).

В расчетах использовали следующие данные по растворимости элементов в жидком железе при 1600 °С: максимальная растворимость кислорода составляет 0,23 % (здесь и далее по массе) [14]; растворимость стронция не превышает 0,008 % [15, 27, 28]. В систе-

ме Fe–Al в интервале температур 1550–1650 °С существует металлический расплав с неограниченной растворимостью жидкого алюминия в жидком железе для всего интервала концентраций [29], однако расчет проведен для промышленно значимых концентраций алюминия (до 0,1 %). Концентрацию растворенного в железе углерода в системе Fe–Al–Sr–C–O фиксировали для значений [C] 0,1 и 0,4 %. При расчетах составов газовой фазы общее давление в системе принимали равным 1 атм. (101,3 кПа). При моделировании также

Температурные зависимости констант равновесия химических реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Fe–Al–Sr–C–O в интервале температур 1550–1600 °С [14, 15, 22, 23]

Table 2. Temperature dependences of the equilibrium constants of chemical reactions occurring in the metal melt of Fe–Al–Sr–C–O system in temperature range of 1550–1600 °С [14, 15, 22, 23]

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$
(FeO) = [Fe] + [O]	$-6320/T + 4,734$
(SrO) = [Sr] + [O]	$-25\,571/T + 9,493$
(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	$-58\,383/T + 18,063$
[SrO] = [Sr] + [O]	$-29\,800/T + 11,000$
[Al ₂ O ₃] = 2[Al] + 3[O]	$-64\,000/T + 12,000$
[FeAl ₂ O ₄] = [Fe] + 2[Al] + 4[O]	$-76069/T + 27,365$
[SrAl ₂ O ₄]* = [Sr] + 2[Al] + 4[O]	$-93\,055/T + 29,089$
[Sr ₃ Al ₂ O ₆]* = 3[Sr] + 2[Al] + 6[O]	$-146\,893/T + 47,562$
{Sr} = [Sr]	$1870/T - 3,650$
{CO} = [C] + [O]	$-1168/T - 2,070$
{CO ₂ } = [C] + 2[O]	$-9616/T + 2,510$

П р и м е ч а н и е. В круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава, в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения, в фигурных скобках – газовая фаза
* – данные получены в ходе настоящей работы.

Т а б л и ц а 3

Параметры взаимодействия компонентов жидкого железа e_i^j при 1600 °С

Table 3. Interaction parameters of liquid iron components e_i^j at 1600 °C

$i \backslash j$	Sr	Al	O	C
Sr	0 [15]	0*	-3,940 [15]	0*
Al	0*	+0,045 [24]	-1,980 [24]	+0,091 [25]
O	-0,720 [15]	-1,170 [26]	-0,200 [25]	-0,450 [25]
C	0*	+0,043 [25]	-0,340 [25]	+0,140 [25]

Пр и м е ч а н и е. * – данные получены в ходе настоящей работы.

ориентировались на данные по системе Fe–C–O, приведенные в работе [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена расчетная диаграмма состояния системы FeO–SrO–Al₂O₃. В табл. 4 приведены расчетные инвариантные точки данной системы.

Из диаграммы состояния системы FeO–SrO–Al₂O₃ следует, что при температурах сталеварения при взаимодействии алюминия и стронция с кислородом в жидком

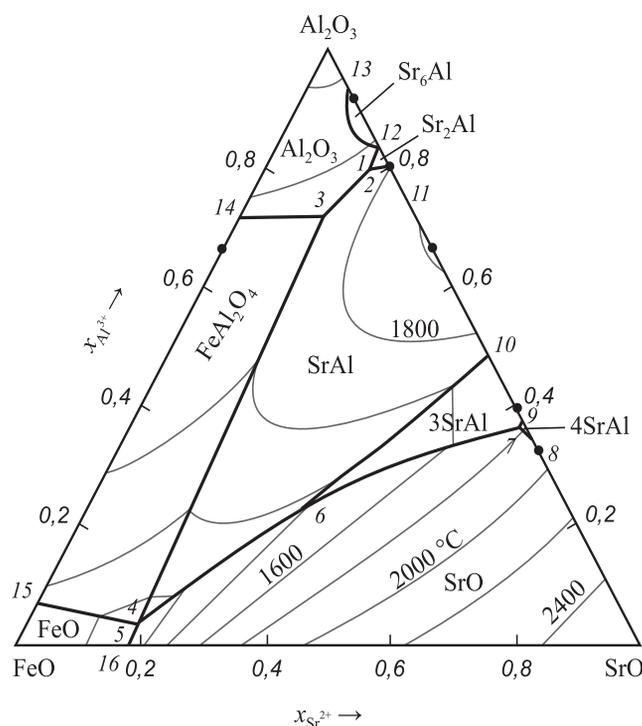


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы FeO–SrO–Al₂O₃: 4SrAl–Sr₄Al₂O₇; 3SrAl–Sr₃Al₂O₆; SrAl–SrAl₂O₄; Sr₂Al–SrAl₄O₇; Sr₆Al–SrAl₁₂O₁₉

Fig. 1. Calculated phase diagram of FeO–SrO–Al₂O₃ system: 4SrAl–Sr₄Al₂O₇; 3SrAl–Sr₃Al₂O₆; SrAl–SrAl₂O₄; Sr₂Al–SrAl₄O₇; Sr₆Al–SrAl₁₂O₁₉

Т а б л и ц а 4

Инвариантные точки системы FeO–SrO–Al₂O₃ (рис. 1)

Table 4. Invariant points of FeO–SrO–Al₂O₃ system (Fig. 1)

№ точки	Равновесие	Состав, ион. доли			t, °C
		$x_{Fe^{2+}}$	$x_{Sr^{2+}}$	$x_{Al^{3+}}$	
1	Al ₂ O ₃ + SrAl ₄ O ₇ + SrAl ₁₂ O ₁₉ + жидкость	0,0005	0,1655	0,8340	1796
2	Al ₂ O ₃ + SrAl ₂ O ₄ + SrAl ₄ O ₇ + жидкость	0,0263	0,1710	0,8027	1745
3	Al ₂ O ₃ + SrAl ₂ O ₄ + FeAl ₂ O ₄ + жидкость	0,1411	0,1394	0,7195	1651
4	SrO + SrAl ₂ O ₄ + FeAl ₂ O ₄ + жидкость	0,7652	0,1920	0,0428	1075
5	SrO + FeO + FeAl ₂ O ₄ + жидкость	0,7840	0,1841	0,0319	1047
6	Sr ₃ Al ₂ O ₆ + SrAl ₂ O ₄ + SrO + жидкость	0,3920	0,3590	0,2491	1361
7	Sr ₄ Al ₂ O ₇ + Sr ₃ Al ₂ O ₆ + SrO + жидкость	0,0540	0,6286	0,3660	1766
8	Sr ₄ Al ₂ O ₇ + SrO + жидкость	0	0,6670	0,3330	1880
9	Sr ₃ Al ₂ O ₆ + SrAl ₄ O ₇ + жидкость	0	0,6260	0,3740	1780
10	Sr ₃ Al ₂ O ₆ + SrAl ₂ O ₄ + жидкость	0	0,5180	0,4820	1690
11	SrAl ₂ O ₄ + SrAl ₄ O ₇ + жидкость	0	0,2000	0,8000	1830
12	SrAl ₁₂ O ₁₉ + SrAl ₄ O ₇ + жидкость	0	0,1620	0,8380	1790
13	Al ₂ O ₃ + SrAl ₁₂ O ₁₉ + жидкость	0	0,0649	0,9340	1979
14	Al ₂ O ₃ + FeAl ₂ O ₄ + жидкость	0,2760	0	0,7240	1765
15	FeO + FeAl ₂ O ₄ + жидкость	0,9310	0	0,0690	1335
16	FeO + SrO + жидкость	0,8200	0,1800	0	1060

железе возможно образование следующих неметаллических фаз: оксидов стронция и алюминия, герцинита, алюминатов стронция $SrAl_2O_4$ и $Sr_3Al_2O_6$ и оксидного расплава (FeO , SrO , Al_2O_3) переменного состава. Образование других алюминатов стронция возможно при перегреве металла до температур выше $1750\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены изотермические сечения ПРKM системы $Fe-Al-Sr-O$. Согласно проведенному расчету наиболее вероятно образование моноалюмината стронция $SrAl_2O_4$ (область IV) и корунда Al_2O_3 (область III) в качестве продуктов взаимодействия в исследуемой системе. При этом с увеличением концент-

рации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее. Жидкие неметаллические включения (область I) могут образовываться только при очень низких (менее $10^{-5}\%$) концентрациях алюминия. А образование чистого твердого оксида стронция SrO (область VI) возможно только при концентрациях стронция, близких к его предельной растворимости в жидком железе, и при достаточно низких (менее $10^{-5}\%$) концентрациях алюминия. Получение частиц $Sr_3Al_2O_6$ (область V) в качестве неметаллических включений также маловероятно, так как для этого необходимо попасть в очень узкий интервал концент-

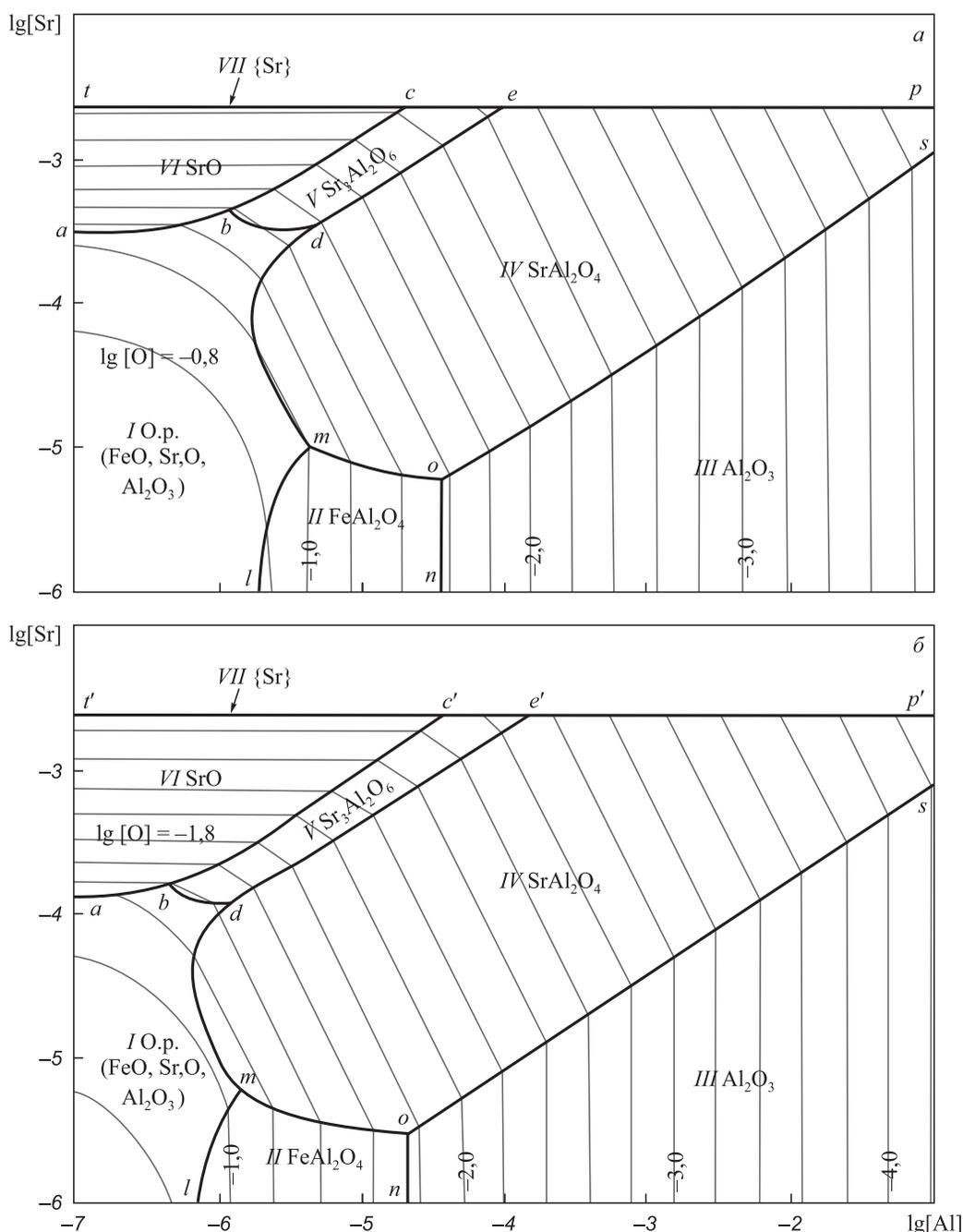


Рис. 2. Изотермические сечения ПРKM системы $Fe-Al-Sr-O$ при температурах $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Fig. 2. Solubility surface of components in the metal (SSCM) of $Fe-Al-Sr-O$ system at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

раций алюминия (рис. 2), что на практике весьма трудно. Так как металл предварительно раскисляется алюминием, а только потом в него вводится стронций, то возможно образование и герцинита $FeAl_2O_4$ (область II). Область VII показывает равновесие с газообразным стронцием при предельной растворимости стронция в жидком железе.

На рис. 3 и 4 показано влияние углерода (0,1 и 0,4 %) на фазообразование в системе Fe–Al–Sr–O при 1600 и 1550 °C. Помимо областей I – VII (совпадающих по обозначениям с рис. 2) появляются области равновесия жидкого металла с газовой фазой: в области VIII в рав-

новесии с жидким металлом находится газовая фаза переменного состава; в области IX – на основе $\{CO, CO_2\}$ (с минимальным парциальным давлением стронция); в области X – на основе газообразного стронция (с минимальным парциальным давлением оксида углерода CO). Согласно расчету состав газовой фазы VIII меняется от практически чистого оксида углерода CO (парциальное давление $p_{\{CO\}}$ варьируется в пределах 0,9832 – 0,9948) при концентрации стронция $[Sr] 10^{-6} \%$ до практически чистого газообразного стронция (парциальное давление $p_{\{Sr\}}$ варьируется в пределах 0,9894 – 0,9947) при концентрации стронция выше 0,001 % (близкой к его

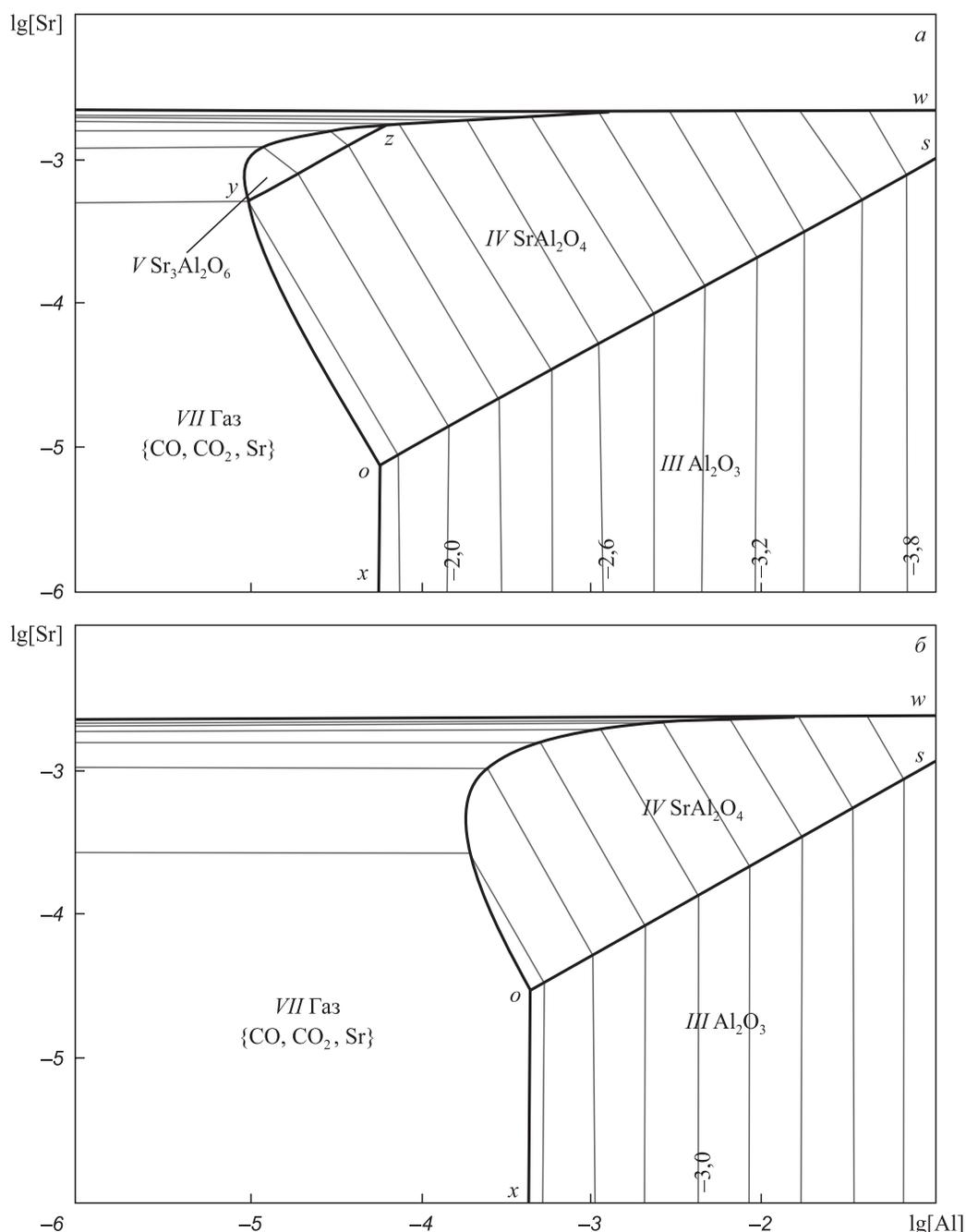


Рис. 3. Изотермическое сечение ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1600 °C и $[C] = 0,1 \%$ (а) и $[C] = 0,4 \%$ (б)

Fig. 3. SSCM of Fe–Al–Sr–O–C system at 1600 °C and $[C] = 0.1 \%$ (a) and $[C] = 0.4 \%$ (b)

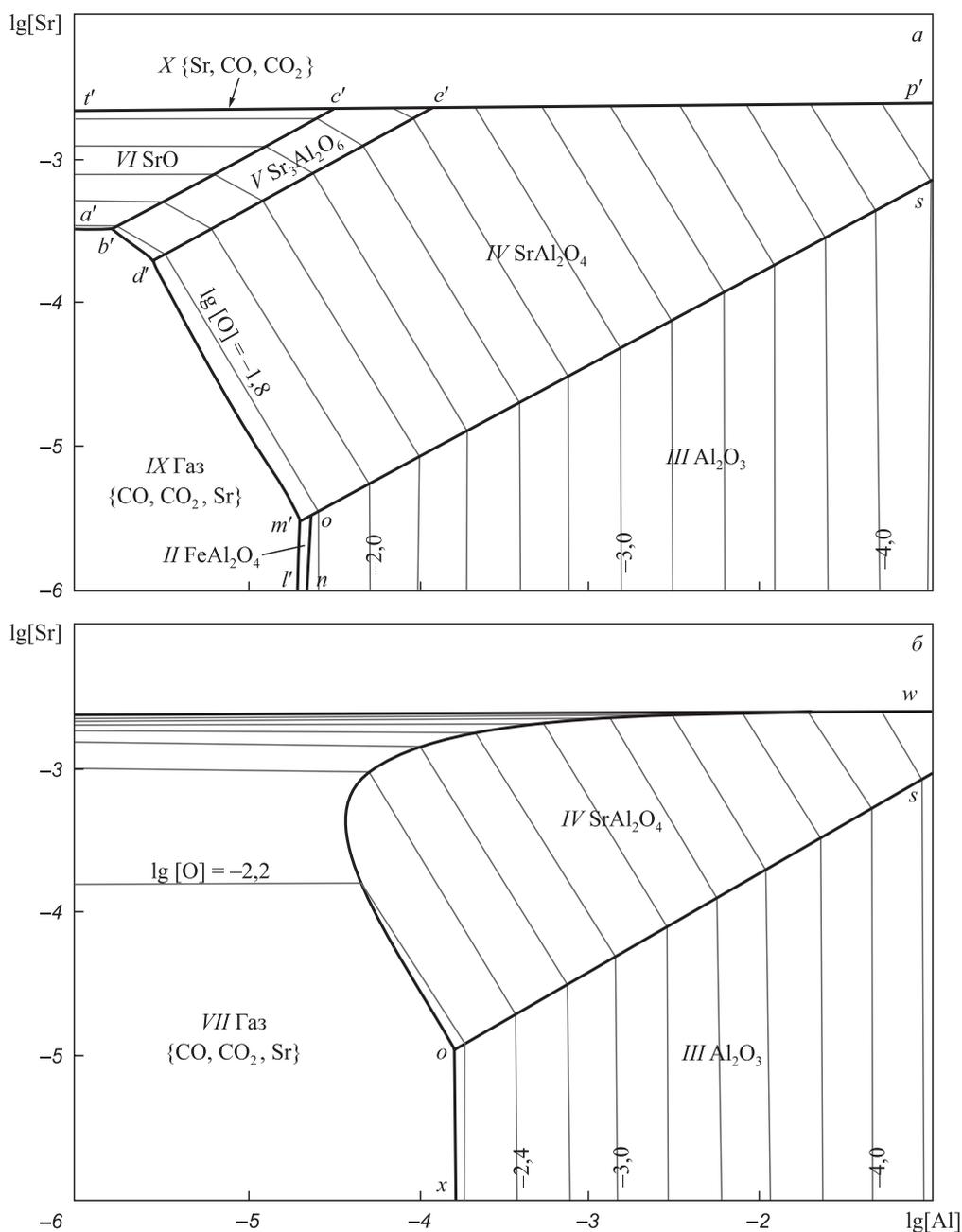


Рис. 4. Изотермическое сечение ПРКМ системы Fe–Al–Sr–O–C при температуре 1550 °C и [C] = 0,1 % (а) и [C] = 0,4 % (б)

Fig. 4. SSCM of Fe–Al–Sr–O–C system at 1550 °C and [C] = 0.1 % (a) and [C] = 0.4 % (b)

предельной растворимости в жидком железе).

Из сравнения рис. 2 – 4 видно, что в присутствии углерода образование жидких неметаллических включений и герцинита термодинамически маловероятно. Снижение температуры с 1600 до 1550 °C при [C] = 0,1 % приводит к возможности образования оксида стронция, но при достаточно низких (менее 0,00002 %) концентрациях алюминия (из сравнения рис. 3, а и 4, а). При концентрации углерода 0,4 % оксид стронция в жидком металле не образуется.

Таким образом, в присутствии углерода также наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl₂O₄ и корунда Al₂O₃ в качестве продуктов взаимо-

действия. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее, а раскислительная способность стронция в присутствии алюминия уменьшается. В системе Fe–Al–Sr–O–C (более приближенной к реальным сталям) при концентрации алюминия в металле до 0,0001 – 0,001 % возможно образование газовой фазы, что нежелательно. Это согласуется и с реальным технологическим процессом, когда оптимальным считается содержание алюминия в стали перед модифицирующей обработкой 0,04 – 0,05 %, а концентрация алюминия [Al] 0,005 – 0,009 % считается низкой. Состав стали перед внепечной обработкой в таком случае требует до-

работки.

Выводы

На основании литературных данных по диаграммам состояния бинарных оксидных систем FeO–SrO, FeO–Al₂O₃ и SrO–Al₂O₃ смоделирована диаграмма состояния тройной оксидной системы FeO–SrO–Al₂O₃. Построены поверхности растворимости стронция и алюминия в металле для температур сталевадения (1550 и 1600 °C) и концентраций углерода 0,1 и 0,4 %. Согласно проведенному расчету наиболее вероятно образование моноалюмината стронция SrAl₂O₄ и корунда

Al₂O₃ в качестве продуктов взаимодействия в исследуемой системе. При этом с увеличением концентрации алюминия в жидком железе область равновесия с корундом становится обширнее. При промышленно значимых концентрациях алюминия 0,05 % (lg[Al] = –1,3) область комплексного раскисления алюминием и стронцием (равновесие жидкого металла с соединением SrAl₂O₄) смещается к концентрациям стронция, близким к его предельной растворимости в жидком железе. При концентрациях алюминия в металле менее 0,0001 – 0,001 % в системе Fe–Al–Sr–O–C (более приближенной к реальным сталям) возможно образование газовой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Gokcen N.A., Chipman J. Aluminium-oxygen equilibrium in liquid iron // *JOM*. 1953. No. 5. P. 173–178. <https://doi.org/10.1007/BF03397469>
- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirconium in Eisenschmelzen bei 1600 °C // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1976. Vol. 47. No. 4. P. 195–198. <https://doi.org/10.1002/srin.197603805>
- Paek M.K., Jang J.M., Kang Y.B., Pak J.J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental // *Metallurgical Materials Transactions B*. 2015. Vol. 46. No. 4. P. 1826–1836. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
- Скок Ю.Я. Исследование раскислительной способности комплексных сплавов, содержащих ЩЗМ и РЗМ // *Процессы литья*. 2010. Т. 81. № 3. С. 8–12.
- Проворова И.Б., Розенберг Е.В., Барановский К.Э., Волосатигов В.И., Розум В.А., Карась А.Н., Чернявский М.С. Модификатор для внепечной обработки стали, содержащий щелочноземельные металлы // *Литье и металлургия*. 2016. Т. 83. № 2. С. 14–18.
- Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Сумин С.И. Неметаллические включения → модифицирование → качество металла // *Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. Материалы XXIV Уральского школы металловедов-термистов (19 – 23 марта 2018 года, Магнитогорск) / Отв. ред. М.В. Чукин, А.Н. Емелюшин. Магнитогорск: изд. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. С. 222–229.*
- Рябчиков И.В., Панов А.Г., Кормиенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь*. 2007. № 6. С. 18–23.
- Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying // *Material Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
- Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Белов Б.Ф., Михайлов Г.Г., Сенин А.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si – Ca, Si – Sr и Si – Ba // *Сталь*. 2019. № 8. С. 14–18.
- Шахпазов Е.Х., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г., Родионова И.Г., Рыбкин Н.А. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием // *Металлы*. 2006. № 2. С. 1–14.
- Faulring G.M., Ramalingam S. Inclusion precipitation diagram for the Fe – O – Ca – Al system // *Metallurgical Transactions B*. 1980. Vol. 11. No. 1. P. 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF02657181>
- Taguchi K., Ono-Nakazato H., Usui T., Marukawa K., Katogi K., Kosaka H. Complex deoxidation equilibria of molten iron by aluminum and calcium // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. No. 11. P. 1572–1576. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1572>
- Gokcen N.A., Chipman J. Aluminium-oxygen equilibrium in liquid iron. *JOM*. 1953, no. 5, pp. 173–178. <https://doi.org/10.1007/BF03397469>
- Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirconium in Eisenschmelzen bei 1600 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1976, vol. 47, no. 4, pp. 195–198. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.197603805>
- Paek M.K., Jang J.M., Kang Y.B., Pak J.J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental. *Metallurgical Materials Transactions B*. 2015, vol. 46, no. 4, pp. 1826–1836. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
- Skok Yu.Ya. Deoxidizing ability of complex alloys containing alkaline earth metals and rare earth metals. *Protsessy lit'ya*. 2010, vol. 81, no. 3, pp. 8–12. (In Russ.).
- Provorova I.B., Rozenberg E.V., Baranovskii K.E., Volosatikov V.I., Rozum V.A., Karas' A.N., Chernyavskii M.S. Modifier for steel out-of-furnace treatment containing alkaline earth metal. *Lit'e i metallurgiya*. 2016, vol. 83, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.).
- Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Sumin S.I. Non-metallic inclusions → modification → metal quality. In: *Actual Tasks of Physical Metal Science of Steels and Alloys. Materials of the XXIV Ural School of Metal Scientists-Heat-Treaters (March 19 – 23, 2018, Magnitogorsk)*. Chukin M.V., Emelyushin A.N. eds. Magnitogorsk: MSTU im. G.I. Nosova, 2018, pp. 222–229. (In Russ.).
- Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kormienko A.E. Characteristics of modifiers. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, pp. 516–521. <https://doi.org/10.3103/S0967091207060113>
- Bakin I.V., Mikhailov G.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Dresvyankina L.E. Methods for improving the efficiency of steel modifying. *Material Science Forum*. 2019, vol. 946, pp. 215–222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.215>
- Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Belov B.F., Mikhailov G.G., Senin A.V. Experimental study of refining and modification of steel with Si–Ca, Si–Sr, and Si–Ba alloys. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 8, pp. 543–547. <https://doi.org/10.3103/S0967091219080023>
- Shakhpazov E.Kh., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G., Rodionova I.G., Rybkin N.A. Physicochemical prediction of the types of nonmetallic inclusions: Complex deoxidation of steel with aluminum and calcium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 2, pp. 99–107. <https://doi.org/10.1134/S0036029506020017>
- Faulring G.M., Ramalingam S. Inclusion precipitation diagram for the Fe – O – Ca – Al system. *Metallurgical Transactions B*. 1980, vol. 11, no. 1, pp. 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF02657181>
- Taguchi K., Ono-Nakazato H., Usui T., Marukawa K., Katogi K., Kosaka H. Complex deoxidation equilibria of molten iron by aluminum and calcium. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 11, pp. 1572–1576. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1572>

13. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Выдрин Д.А. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 45–50.
14. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: ИД МИСиС, 2009. 520 с.
15. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В. и др. Термодинамический анализ раскислительной способности стронция в жидком железе: диаграмма стабильности фаз в системах Fe – Sr – O и Fe – Mg – Sr – O // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 12. С. 1366–1373. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
16. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1956. Vol. 27. No. 5. P. 343–346. <https://doi.org/10.1002/srin.195601412>
17. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid-Chrom (III)-oxid-Tonerde // Archiv für das Eisenhüttenwesen. 1974. Vol. 45. No. 12. P. 843–847. <https://doi.org/10.1002/srin.197403968>
18. Slag Atlas. 2nd Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEH) ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995. P. 40–43.
19. Ганиц Ф., Чемеркова Т.Ю., Удалов Ю.П. Система SrO – Al₂O₃ // Журнал неорганической химии. 1979. Т. XXIV. Вып. 2. С. 471–475.
20. Massazza F. Il sistema SrO – Al₂O₃ // La chimica E L'industria (Milan). 1959. Vol. XLI. No. 2. P. 108–115.
21. Starczewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trójskładnikowym SrO – Al₂O₃ – SiO₂ // Politech. Śląska, HABIL-Schr. Gliwice, 1964. Vol. 106. No. 35. P. 5–75.
22. Михайлов Г.Г., Самойлова О.В., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe – Mg – Al – O // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 8. С. 639–645. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
23. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron // Transactions of AIME. 1960. Vol. 218. P. 887–891.
24. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No. 10. P. 1333–1346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal Science. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298–310. <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
26. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron // Tetsu-to-Hagané. 1997. Vol. 83. No. 12. P. 773–778. https://doi.org/10.2355/tetsutohagané1955.83.12_773
27. Куликов И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами // Металлы. 1985. № 6. С. 9–15.
28. Агеев Ю.А., Арчугов С.А. Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе // Журнал физической химии. 1985. Т. LIX. № 4. С. 838–841.
29. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis // International Journal of Materials Research. 2007. Vol. 98. No. 7. P. 580–588. <https://doi.org/10.3139/146.101512>
30. Явоиский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. 792 с.
13. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Vydrin D.A. Barium as a deoxidizer and modifier of liquid steel. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 45–50. (In Russ.).
14. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems*. Moscow: PH MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).
15. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V., Bakin I.V. Thermodynamic analysis of deoxidizing ability of strontium in liquid iron: Phase stability diagram in Fe – Sr – O and Fe – Mg – Sr – O systems. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2019, vol. 75, no. 12, pp. 1366–1373. (In Russ.). <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-12-1366-1372>
16. Fischer W.A., Hoffmann A. Das Zustandsschaubild Eisenoxydul-Aluminiumoxyd. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1956, vol. 27, no. 5, pp. 343–346. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.195601412>
17. Rosenbach K., Schmitz J.A. Untersuchungen im Dreistoffsystem Eisen (II)-oxid-Chrom (III)-oxid-Tonerde. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1974, vol. 45, no. 12, pp. 843–847. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.197403968>
18. *Slag Atlas*. 2nd Edition. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEH) ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995, pp. 40–43. (In Germ.).
19. Ganits F., Chemekova T.Yu., Udalov Yu.P. SrO – Al₂O₃ system. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1979, vol. XXIV, no. 2, pp. 471–475. (In Russ.).
20. Massazza F. Il sistema SrO – Al₂O₃. *La chimica E L'industria (Milan)*. 1959, vol. XLI, no. 2, pp. 108–115. (In Ital.).
21. Starczewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trójskładnikowym SrO – Al₂O₃ – SiO₂. *Politech. Śląska, HABIL-Schr. Gliwice*, 1964, vol. 106, no. 35, pp. 5–75. (In Pol.).
22. Mikhailov G.G., Samoilova O.V., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of isotherms of oxygen solubility in liquid metal of Fe – Mg – Al – O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 8, pp. 639–645. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
23. Fuwa T., Chipman J. The carbon-oxygen equilibria in liquid iron. *Transactions of AIME*. 1960, vol. 218, pp. 887–891.
24. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 10, pp. 1333–1346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
25. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science*. 1974, vol. 8, no. 1, pp. 298–310. <https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
26. Prox H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagané*. 1997, vol. 83, no. 12, pp. 773–778. https://doi.org/10.2355/tetsutohagané1955.83.12_773
27. Kulikov I.S. Iron deoxidation with alkaline earth metals. *Metally*. 1985, no. 6, pp. 9–15. (In Russ.).
28. Ageev Yu.A., Archugov S.A. Alkaline earth metals solubility in liquid iron and iron-based alloys. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1985, vol. LIX, no. 4, pp. 838–841. (In Russ.).
29. Stein F., Palm M. Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis. *International Journal of Materials Research*. 2007, vol. 98, no. 7, pp. 580–588. <https://doi.org/10.3139/146.101512>
30. Yavoiskii V.I. *Theory of Steel Production Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1967, 792 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Лариса Александровна Макровец, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0001-8581-1475
E-mail: makrovetcla@susu.ru

Larisa A. Makrovets, Engineer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University
ORCID: 0000-0001-8581-1475
E-mail: makrovetcla@susu.ru

Ольга Владимировна Самойлова, к.х.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0002-9514-3201

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Геннадий Георгиевич Михайлов, д.т.н., профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0001-5535-4875

E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Игорь Валерьевич Бакин, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП Технология

ORCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Ol'ga V. SamoiloVA, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Assist. Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

ORCID: 0000-0002-9514-3201

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Gennadii G. Mikhailov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

ORCID: 0000-0001-5535-4875

E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Igor' V. Bakin, Postgraduate of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC SPE Technology

ORCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2020

После доработки 14.01.2021

Принята к публикации 25.02.2021

Received 16.11.2020

Revised 14.01.2021

Accepted 25.02.2021



ПАМЯТИ ГЛЕБОВА АЛЕКСАНДРА ГЕОРГИЕВИЧА



20 июня 2021 г. скончался Александр Георгиевич Глебов, наш коллега, металлург по профессии и призванию. Он отличался высокой организованностью и ответственностью, стремлением глубоко изучать и решать различные производственные и научные задачи, передавать свои знания и умения молодежи, привлекая студентов, аспирантов и молодых инженеров к решению актуальных конкретных научных задач.

Александр Георгиевич родился 5 января 1940 г. Свою трудовую деятельность А.Г. Глебов начал после окончания технического училища в 1959 г. на Нижнетагильском металлургическом комбинате в мартеновском цехе № 2 подручным сталевара. В 1962 г. он поступил в Московский институт стали, успешно окончил его в 1967 г. С 1967 по 1972 г. трудился старшим инженером в отраслевой лаборатории металлов и сплавов Московского института стали и сплавов, параллельно работая над кандидатской диссертацией, которую успешно защитил в марте 1972 г.

С ноября 1972 по 1976 г. А.Г. Глебов преподавал в Институте повышения квалификации руководящих работников и специалистов черной металлургии в должности старшего преподавателя.

С 1976 г. он работал во ВНИИ Стали старшим научным сотрудником, а в 1978 г. возглавил сектор № 26 2-го отдела, который занимался разработкой техноло-

гии производства высокопрочной толстолистовой стали с применением современных методов внепечной обработки стали и электрошлакового переплава. Александр Георгиевич руководил несколькими научными направлениями:

- разработка и создание опытно-промышленной плазменно-индукционной печи;
- оптимизация электрических, тепловых и технологических параметров плазменно-индукционной печи;
- технология обработки высокопрочной конструкционной стали на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ) (шведская установка ASEASKF) и установке циркуляционного вакуумирования стали с последующим электрошлаковым переплавом;
- исследование поведения водорода и кислорода в высокопрочных конструкционных сталях в процессе обработки на УВРВ;
- изучение особенностей пластической деформации и разрушения высокопрочных конструкционных среднелегированных сталей;
- исследование влияния алюминия и кремния на физико-механические и металлографические свойства сталей этой группы;
- влияние перегрева на формирование камневидного излома в высокопрочных сталях;
- разработка технологии производства высокопрочных конструкционных сталей, не склонных к формированию камневидного излома;
- изучение жидкого состояния высокопрочных свариваемых сталей и его влияние на вязкость разрушения.



В цехе



Отраслевая лаборатория металлов и сплавов



На кафедре

В 1984 г. А.Г. Глебову присвоено звание старшего научного сотрудника по специальности «Металлургия черных металлов».

В 1991 г. А.Г. Глебов перешел из ВНИИ Стали в Московский институт стали и сплавов на должность ведущего научного сотрудника кафедры металлургии стали, а в 2014 г. – на кафедру физики НИТУ МИСиС.

Имея большой производственный и исследовательский опыт, Александр Георгиевич продолжал в НИТУ МИСиС работу по развитию теории легирования и оптимизации составов и технологии производства хладостойких сталей. В последние десятилетия его особенно занимали вопросы повышения качества трубных сталей, долговечности и надежности магистральных газопроводов. Он принимал непосредственное участие в исследованиях и полигонных испытаниях, совершенствовании методик испытаний, создании алгоритмов и моделей расчетов для прогнозирования работоспособности собственно материала и в целом трубопроводов высокого давления. В результате был собран большой объем тщательно задокументированных данных о причинах и характере разрушения, критериях и адекватности применения различных методов расчетных и экспериментальных оценок, которые были систематизированы и обобщены в виде атласа полигонных испытаний труб для магистральных газопроводов и соответствующей базы данных.

Александр Георгиевич умел организовать команду из профессионалов разных отраслей науки и производства, объединять различные по служебной принадлежности коллективы для решения важных и актуальных исследовательских задач.

Александр Георгиевич обладал уникальным комплексом знаний и практическим опытом, позволяющим ему успешно решать вопросы разработки новых технологий выплавки различных сталей, обработки в горячем состоянии, создания нужной структуры

и получения требуемых служебных свойств. Он экспериментально определил, например, способ избежать роста зерна при высокотемпературном нагреве высокопрочной стали путем создания взвеси неметаллических включений редкоземельных металлов наноразмеров путем специальной обработки стали в жидком состоянии. А.Г. Глебов в последние годы принимал активное участие в работах по новым для него направлениям «Азотистые стали» и «Легкие стали». Здесь он особенно успешно показал себя талантливым ученым-экспериментатором и организатором.

Свою активную научную деятельность Александр Георгиевич совмещал с издательской, многие годы плодотворно работая в качестве ответственного секретаря нашего журнала «Известия вузов. Черная металлургия». Умение создать эффективно работающую команду в авторитетном отраслевом издании также является достижением Александра Георгиевича, позволяющим помнить его как талантливого организатора. Внутренняя мягкость характера и природная вежливость Александра Георгиевича гармонично сочетались с ответственностью и обязательностью. А богатый исследовательский опыт и эрудиция позволяли успешно работать с авторами и рецензентами, отстаивая высокие стандарты журнала по публикации статей.

Александр Георгиевич принимал участие в обмене опытом и пропаганде научных знаний. Он регулярно выступал с докладами на научных конференциях и тематических семинарах различного уровня, активно публиковал результаты своих работ. А.Г. Глебов автор трех монографий издательства ЦНИИ информации и технико-экономических исследований черной металлургии: «Электрошлаковый переплав», «Вакуумно-дуговой переплав» и «Плазменно-дуговой переплав», а также десятков статей и 25 патентов.

Друзья и коллеги вспоминают о нем с большим уважением и благодарностью за совместную работу.

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Протопопов Е.В., *заместитель главного редактора*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Бащенко Л.П., *заместитель ответственного секретаря*

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

Запольская Е.М., *ведущий редактор*

Киселева Н.Н., *ведущий редактор*

Расенец В.В., *верстка, иллюстрации*

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

Подписано в печать 26.10.2021. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,0. Заказ 13701. 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 POSSIBILITY OF USING SILICOMANGANESE SLAG AND LADLE ELECTRIC STEELMAKING SLAG IN MANUFACTURE OF WELDING FLUXES

REGULARITIES OF METAL FLOW AND DEFECTS TRANSFORMATION DURING ROLLING IN ROUGHING STANDS OF A UNIVERSAL RAIL AND STRUCTURAL MILL

PRODUCTION OF MAGNETS FROM THE MATERIAL OF Fe – Cr – Co SYSTEM BY SELECTIVE LASER SINTERING

IRON REDUCTION FROM CONCENTRATES OF HYDROMETALLURGICAL DRESSING

STRUCTURE OF AlCoCrFeNi HIGH-ENTROPY ALLOY AFTER UNIAXIAL COMPRESSION AND HEAT TREATMENT

APPLICATION OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

EVALUATION OF THE QUALITY OF THREE-LAYER STEEL BIMETALLIC STRIPS OBTAINED ON A UNIT OF CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION

SEPARATION OF FERROMANGANESE ORE COMPONENTS BY NON-CONTACT AND CONTACT CARBOTHERMIC REDUCTION

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF STRONTIUM DEOXIDIZING ABILITY IN LIQUID IRON AT PRESENCE OF ALUMINUM

IN MEMORY OF GLEBOV ALEKSANDER GEORGIEVICH