

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 65 Номер 5 2022

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

КАРБИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. ЧАСТЬ 1. КАРБИДЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ (ОБЗОР)

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В СТАЛЕРАЗЛИВНОМ И ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШАХ НА ЭТАПЕ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

МАЯТНИКОВОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ ПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

• ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И АВТОМАТИЗАЦИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА ВЕРХНЕЙ КОНВЕРТЕРНОЙ ФУРМЫ

• В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОУРОВНЕВЫХ СТРУКТУР СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 65, Номер 5, 2022

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 65, Number 5, 2022

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

Редакционная коллегия:

Алешин Н.П., академик РАН, д.т.н., профессор, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Главный редактор:

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

Заместитель главного редактора:

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

Адреса редакций:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Шпайдель М.О., д.т.н., профессор, Швейцарская академия материаловедения, Швейцария

Юрьев А.Б., д.т.н., доцент, СибГИУ, г. Новокузнецк

Юсупов В.С., д.т.н., профессор, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 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@sisu.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, Academician of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Rector, Volgograd State Technical University, Volgograd

Valerii P. Meshalkin, Dr. Sci. (Eng.), Academician of RAS, Prof., D.I. Mendeleyev Russian Chemical-Technological University, Moscow

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

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

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

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

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

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

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

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

Andrei I. Rudskoi, Academician of RAS, 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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабиров Р.Р., Антропова К.А. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) 305
- Житенев А.И., Федоров А.С., Ковалев П.В., Стрекаловская Д.А., Альхименко А.А. Литая структура и свойства дуплексных нержавеющих сталей 323

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Вильданов С.К., Бондарев Д.Ю. К вопросу о скорости охлаждения металлического расплава в сталеразливочном и промежуточном ковшах на этапе непрерывной разливки стали 333
- Зайдес С.А., Хо Минь Куан. Маятниковое поверхностное пластическое деформирование цилиндрических заготовок 344

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
И АВТОМАТИЗАЦИЯ
В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

- Жульковский О.А., Пантейков С.П., Жульковская И.И. Разработка информационно-моделирующей системы прогнозирования теплового режима верхней конвертерной фурмы 354

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- Соколов А.К. Безотходные технологии: формирование многоуровневых структур систем защиты окружающей среды 365

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Krutskiy Yu.L., Gudyma T.S., Kuchumova I.D., Khabirov R.R., Antropova K.A. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium carbides 305
- Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Kovalev P.V., Strekalovskaya D.A., Al'khimenko A.A. Cast structure and properties of duplex stainless steels 323

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Vil'danov S.K., Bondarev D.Yu. On cooling rate of metal melt in steel-pouring ladle and tundish during steel continuous casting 333
- Zaides S.A., Ho Minh Quan. Pendulum surface plastic deformation of cylindrical blanks 344

INFORMATION TECHNOLOGIES
AND AUTOMATIC CONTROL
IN FERROUS METALLURGY

- Zhul'kovskii O.A., Panteikov S.P., Zhul'kovskaya I.I. Information-modeling forecasting system for thermal mode of top converter lance 354

IN THE ORDER OF DISCUSSION

- Sokolov A.K. Waste-free technologies: Formation of multilevel structures of environmental protection systems 365



Обзорная статья

УДК 546.261

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-305-322

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2307>

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

Ю. Л. Крутский¹, Т. С. Гудыма¹, И. Д. Кучумова^{1,2},
Р. Р. Хабилов¹, К. А. Антропова¹

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

² Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 15)

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения карбидов титана и ванадия. Эти карбиды относятся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям. Вследствие этого они характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности. Твердость их сравнительно велика. Карбиды титана и ванадия проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах. По этим причинам они нашли применение в современной технике. Эти карбиды используются в качестве наплавочных материалов при нанесении износостойких покрытий на стальные изделия. Возможно их использование в качестве катализаторов в органическом синтезе. Карбид титана применяется в безвольфрамовых твердых сплавах, карбидостаях. Вследствие высокой твердости он используется как абразив и компонент керамических режущих инструментов. Однако при выплавке ванадиевого чугуна образование карбида и карбонитрида титана нежелательно, поскольку они из-за тугоплавкости увеличивают вязкость расплава. Карбид ванадия служит ингибитором роста зерен карбида вольфрама в твердых сплавах. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности (размеров частиц). Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения и определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза карбидов. Основными методами их получения являются синтез из простых веществ (металлы и углерод), металлотермическое и карботермическое восстановление. Также для получения нанопорошков карбидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из парогазовой фазы). Дана характеристика каждому из этих методов. Приведены сведения о возможном механизме процессов карботермического синтеза.

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

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

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабилов Р.Р., Антропова К.А. Карбиды некоторых переходных металлов. свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 305–322. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>

Review article

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

Yu. L. Krutskii¹, T. S. Gudyma¹, I. D. Kuchumova^{1,2},
R. R. Khabirov¹, K. A. Antropova¹

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (15 Akademika Lavrent'eva Ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

Abstract. The properties, application, and methods for producing titanium and vanadium carbides are considered. These carbides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively high. Titanium and vanadium carbides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. For these reasons, they have found application in modern technology. These carbides are used as surfacing materials for the application of wear-resistant coatings to steel products. It is possible to use them as catalysts in organic synthesis. Titanium carbide is used in tungsten-free hard alloys, carbide steels. Due to its high hardness, it

is used as an abrasive and as a component of ceramic cutting tools. Vanadium carbide serves as an inhibitor of the growth of tungsten carbide grains in hard alloys. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion (particle size). To solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the right method for their preparation and to determine the permissible content of impurities in the initial components. This leads to existence of different methods for the synthesis of carbides. The main methods for their preparation are: synthesis from simple substances (metals and carbon), metallothermal and carbothermal reduction. Plasma-chemical synthesis (vapor-gas phase deposition) is also used to obtain carbide nanopowders. A characteristic is given to each of these methods. Information on the possible mechanism of the processes of carbothermal synthesis is presented.

Keywords: titanium carbide, vanadium carbide, refractory oxygen-free compounds, properties, fields of application, production methods

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

For citation: Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Kuchumova I.D., Khabirov R.R., Antropova K.A. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 1. Titanium and vanadium carbides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 305–322. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения ряда переходных металлов (титана и ванадия) с углеродом (карбиды) обладают рядом уникальных свойств. Эти карбиды отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине они находят все более широкое применение в промышленности и технике. Значительная твердость карбида титана позволяет использовать его в качестве абразива, компонента безвольфрамовых твердых сплавов, карбидосталей и керамических режущих инструментов. Карбид ванадия служит ингибитором роста зерен карбида вольфрама в твердых сплавах. Эти карбиды являются компонентами износостойких покрытий, наплавляемых на стальные изделия. Возможно их использование в качестве катализаторов в органическом синтезе.

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

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Диаграммы состояния систем Ti–C и V–C [1] приведены на рисунке. В системе Ti–C имеется только одно соединение – карбид титана, имеющее широкую область гомогенности (от ~17 до 50 % C (ат.)). Температура плавления карбида титана состава TiC ~3200 °C. При уменьшении содержания углерода температура плавления карбида титана существенно снижается (1645 °C при 17 % C (ат.)). При увеличении содержания углерода сверх 50 % (ат.) в данной системе, наряду с карбидом титана, существует углерод. Известно [2], что для карбида титана с ростом содержания углерода увеличивается величина микротвердости. Поэтому для получения порошкообразного карбида титана без примеси свободного углерода с высокими значениями температуры плавления и микротвердости температура синтеза не должна превышать ~3200 °C, а состав шихты должен соответствовать получению продукта реакции состава TiC.

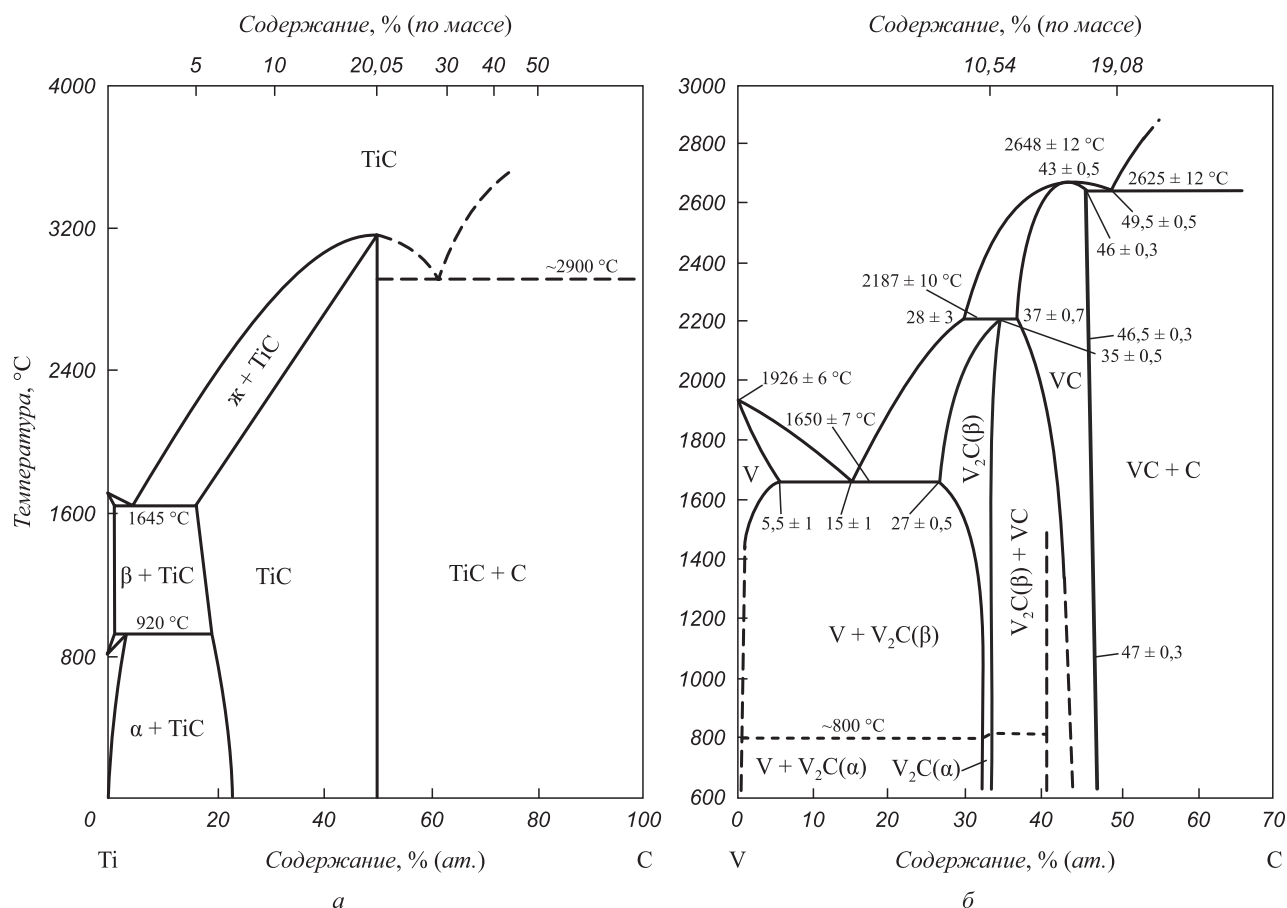
Из диаграммы состояния системы V–C следует, что в ней существуют два карбида – V₂C и VC. Последний имеет более высокую температуру плавления (~2650 °C) и область гомогенности от 42,1 до 46,5 % C (ат.). Большее значение соответствует предельному составу VC_{0,88}. При увеличении содержания углерода сверх 46,5 % (ат.) в данной системе, наряду с монокарбидом ванадия, существует углерод. Известно [2], что для монокарбида VC_{0,88} с ростом содержания углерода увеличивается микротвердость. Исходя из этого, для получения порошкообразного монокарбида ванадия без примеси свободного углерода температура синтеза не должна превышать 2650 °C, а состав шихты соответствовать получению продукта реакции состава VC_{0,88}.

Сведения о некоторых свойствах этих соединений, заимствованные из работы [3], приведены в таблице. Карбиды титана и ванадия в термодинамическом отношении являются весьма стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из простых веществ и изобарно-изотермических потенциалов. Величина коэффициентов теплопроводности этих карбидов сравнительно большая, удельное сопротивление невелико. Такие значения этих параметров объясняются тем, что карбиды титана и ванадия относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [4]. Микротвердость этих карбидов довольно высока.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Применение карбида титана

Поскольку вольфрам дефицитен и очень дорог, карбид титана используется в безвольфрамовых твердых сплавах (БВТС). Отечественный БВТС марки ТН20 по твердости и износостойкости несколько превосходит твердые сплавы на основе карбида вольфрама, а по прочности приближается к ним. Твердый сплав ТН20 обладает высокой износостойкостью, пониженной склонностью к схватыванию с обрабатываемыми материалами, устойчив к окислению на воздухе при высоких температурах и к воздействию агрессивных



Диаграммы состояния систем Ti–C (а), V–C (б)

State diagrams of the systems Ti–C (a), V–C (b)

Основные термодинамические, физические и механические свойства карбидов титана и ванадия

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

Параметр	TiC	VC _{0,88}
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при 298 К	–183,68	–100,83
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при 298 К	–205,55	–99,02
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	4930	5360
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при 20 °С	6,8	9,8
Удельное сопротивление, мкОм·м, при 298 К	0,61	0,78
Микротвердость, ГПа, при 293 К	26,4 – 31,0	21,9 – 22,3
Коэффициент линейного теплового расширения, К ^{–1} ·10 ^{–6} (300 – 1300 К)	7,95	7,25
Предел прочности при сжатии, МПа (293 К)	1380	620

сред [5, 6]. Большую группу материалов на основе карбида титана представляют карбидостали. Эти стали содержат от 20 до 70 % (по массе) карбидов титана или вольфрама. По свойствам и назначению они занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Карбидная составляющая обеспечивает этим материалам твердость, прочность и износостойкость, а сталь – вязкость и пластичность. Карбидостали используются в автомобильной и авиационной промышленности [7, 8]. Карбид титана

является одним из самых эффективных материалов, используемых в износостойких покрытиях [9 – 14]. Он обладает значительной твердостью и, вследствие этого, имеет высокую абразивную способность. Кроме того, он инертен по отношению к металлам группы железа. Поэтому карбид титана перспективен для использования в качестве наполнителя алмазных абразивных паст, либо абразивного порошка для полирования при обработке сталей [15, 16]. Также вследствие высокой твердости карбид титана может быть использован в ка-

честве компонента керамических режущих инструментов систем TiB_2-TiC [17] и $TiB_2-TiC-Al_2O_3$ [18]. Карбид титана может быть применен в качестве катализатора при получении оксида углерода, метанола CH_3OH и метана [19, 20].

Применение карбида ванадия $VC_{0,88}$

Карбид ванадия $VC_{0,88}$ используется при изготовлении защитных покрытий на стальных изделиях [21, 22]. Также он применяется в качестве ингибитора роста зерен карбида вольфрама при изготовлении твердых сплавов $WC-Co$. Считается, что частицы карбида ванадия во время спекания взаимодействуют с карбидом вольфрама, образуя твердый раствор $(W-V)C$. Кластеры $(W-V)C$ в жидкой фазе способствуют ингибированию роста зерен карбида вольфрама. Введение этого соединения в шихту даже в незначительных количествах (на уровне 1 % (по массе)) способствует получению мелкозернистых сплавов со средним размером зерен карбидной фазы ~ 1 мкм [23 – 27]. Карбид ванадия также служит ингибитором роста зерна в аналоге керметов $WC-Co$ (композит $WC - 10$ % (по массе) Si_3N_4) [28]. Добавки карбида ванадия улучшают микроструктуру и механические свойства (микротвердость и ударную вязкость) кермета на основе карбонитрида титана $Ti(C, N)$ [29]. Карбид ванадия может быть использован в качестве катализатора при окислении бутана в малеиновый ангидрид $C_4H_2O_3$ [30], разложении аммиака [31], гидратации толуола $C_6H_5-CH_3$, тиюфена C_4H_4S и пиридина C_5H_5N [32].

Методы получения карбидов титана и ванадия

Свойства тугоплавких соединений зависят от степени их стехиометричности (применительно к соединениям переменного состава), примесного состава, дисперсности. Поэтому для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает наличие разных методов синтеза карбидов. Классификация методов приведена в работе [33].

Наиболее распространенные методы получения карбидов:

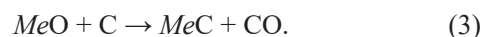
– синтез из простых веществ



– металлотермическое (обычно магниетермическое) восстановление оксидов в присутствии углерода



– карботермическое восстановление оксидов



Реакции синтеза тугоплавких соединений (в том числе карбидов) из простых веществ всегда экзотермичны [3]. Иногда тепловыделение настолько велико, что при инициировании реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. Такие процессы называются СВС-процессами (процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). В оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно не более 0,01 – 0,20 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [34]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе карбидов продукты реакции необходимо подвергать обработке (как правило, кислотной) для удаления соединений (чаще всего оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °C [35]) и значительного тепловыделения при протекании магниетермических процессов возможны выбросы раскаленных шихты и продуктов реакции. Поэтому такие процессы вынужденно проводят в герметичных реакторах при большом давлении аргона. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [36].

Считается [4, 37], что карботермический синтез карбидов наиболее перспективен для крупномасштабного производства этих соединений. При карботермическом методе получения карбидов переходных металлов применяемые реагенты, как правило, нетоксичны. Реакции образования карбидов твердофазны. Вследствие эндотермичности реакций карбидообразования процессы проводят при высоких температурах. Для снижения параметров синтеза применяется уменьшение давления монооксида углерода путем проведения процесса в инертной газовой среде или в вакууме. Карботермическое восстановление можно осуществлять и способом золь-гель. Характерной особенностью процессов золь-гель является сравнительно низкая температура синтеза, что объясняется тесным контактом реагентов в ультрадисперсных шихтах [3]. Получаемые продукты находятся в нанодисперсном состоянии. Недостатками способа золь-гель являются применение во многих синтезах токсичных реагентов, сложность (длительность и многостадийность) процесса приготовления шихты и в ряде случаев – неполное прохождение реакции.

Получение карбида титана

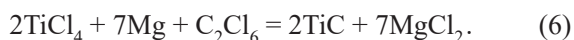
Синтез из титана и углерода

Теплота образования карбида титана из простых веществ значительно превышает его энтальпию даже при

температуре 3000 К (239,19 и 152,13 кДж/моль соответственно) [3]. Поэтому после инициирования горения стехиометрической смеси порошков титана и углерода реакция явно пойдет в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со значительным тепловыделением [37]. Публикации [16, 38 – 42] посвящены исследованию СВС-процесса получения карбида титана и разработке технологии его получения. Для снижения удельного тепловыделения необходимо применять инертные добавки (конечный продукт или хлорид натрия). Синтез обязательно следует проводить в глубоком вакууме. Инициирование процесса осуществлялось раскаленной вольфрамовой спиралью. Получаемый карбид титана подвергали размолу в щековой дробилке с последующим измельчением в шаровой мельнице в течение двух часов. Размолотый порошок для получения определенных фракций микропорошков (от зернистости 60/40 до зернистости 3/0) подвергали жидкостной классификации в желатиновом растворе. При получении карбида титана таким способом возможно использование вместо титана его гидрида TiH_2 [43]. Инициирование реакции может происходить и при высокоэнергетическом измельчении шихты [44]. Работы [45 – 49] посвящены изучению процесса получения карбида титана при механоактивации шихты. Реакция карбидообразования обычно начиналась после многочасовой механообработки. В публикации [49] сообщалось, что в полученном карбиде титана содержание примеси в виде α -Fe (материала мелющих тел) составляло 0,8 % (по массе).

Металлотермическое восстановление

В работах [50 – 57] в качестве металла-восстановителя использовался магний. Для снижения чрезмерно высокой температуры синтеза в шихту вводили регулирующие добавки: избыток магния, оксид магния и полупродукт от предыдущих процессов [50]. Возможно использование для этой цели основного карбоната магния $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ [51], фторида натрия NaF [52]. В качестве углеродного материала применяли также древесную пыль [53], карбид кальция CaC_2 [55], хлориды углерода: тетрахлорметан CCl_4 [56], гексахлорэтан C_2Cl_6 [57]. Суммарные реакции процессов:



Представляет интерес работа [54], в которой иницирование реакций образования ряда карбидов (SiC , TiC , VC , WC , W_2C , ZrC , MoC , NbC) осуществлялось за счет частичного гидролиза магния. В работе [58] карбид ти-

тана был получен кальциетермическим синтезом. Разновидность такого процесса – применение в качестве восстановителя гидрида кальция CaH_2 [59]. Следует отметить, что в рассмотренном процессе образуется водород. В качестве восстановителя может также применяться натрий [60]. Прекурсором углерода являлся политетрафторэтилен $(-CF_2=CF_2-)_n$. Компоненты шихты (натрий брался в избытке) загружались в автоклав, который выдерживался при температуре 600 °С в течение 12 ч. Натрий очень легко окисляется на воздухе [61].

Карботермическое восстановление

Процесс описывается суммарной реакцией



На этой реакции основано промышленное получение карбида титана. Процесс осуществляется в печах сопротивления в защитной газовой среде при температурах, достигающих 2250 °С [37]. Фактически получение карбида титана из диоксида протекает в несколько стадий через образование ряда низших оксидов титана: $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$. Последняя стадия процесса осложняется образованием непрерывного ряда твердых растворов $TiO-TiC$ (или TiC_xO_y) [6]. Обширный экспериментальный материал по карботермическому восстановлению оксидов приведен в монографии [62]. В ней сообщается следующее. Как установлено экспериментально, реакции в местах непосредственного контакта между твердыми реагентами (оксидами металлов и углеродом) хотя и могут протекать, однако образующиеся продукты резко уменьшают скорость процесса и ограничивают его развитие. В связи с этим наблюдаемые на практике значительные скорости твердофазных реакций трудно объяснить механизмом непосредственного (контактного) взаимодействия между твердыми реагентами. Естественно, напрашивается вывод об участии в твердофазных взаимодействиях газов и паров веществ. Перенос оксидных паров на поверхность восстановителя наблюдался и для соединений с относительно низкой упругостью пара (в том числе и для TiO_2). В общем виде механизм взаимодействия оксидов металлов с углеродом включает следующие основные стадии:

- термическое разложение (возгонка, диссоциация) твердого оксида с образованием паровой фазы, адсорбирующейся на поверхности твердого углеродного восстановителя;
- химическое взаимодействие адсорбированного слоя с углеродом и десорбция газообразных продуктов реакции (CO , CO_2).

Также экспериментально установлено, что кинетические характеристики процессов взаимодействия определяются именно физико-химическими свойствами оксидов металлов. Поэтому нет оснований преуве-

личивать роль реакции регенерации оксида углерода по реакции



в процессах восстановления оксидов металлов, обладающих достаточно высокой термодинамической прочностью (в том числе и TiO_2). В обзорной публикации [63] сообщается, что на основе термодинамического анализа системы $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ в равновесных условиях основным газообразным продуктом восстановления является монооксид CO . Авторы все же считают, что низкая равновесная концентрация диоксида CO_2 в системах с трудновосстановимыми оксидами металлов (к которым относится и TiO_2 [64]) не дает оснований к заключению об ее незначительной роли в восстановительных процессах. Таким образом, они склоняются к мысли о том, что восстановление оксидов металлов (и TiO_2 тоже) осуществляется монооксидом CO , а роль углерода сводится к его регенерации. Изучение промежуточных и конечных продуктов взаимодействия диоксида титана с углеродом при температурах 1300 и 1700 °C в вакууме (примерно 13 Па) было проведено в работе [65]. При температуре 1300 °C даже при времени выдержки 13 920 мин полученный продукт состоял из оксикарбида титана $\text{TiC}_{0,97}\text{O}_{0,11}$ и следов $\alpha\text{-Ti}$. При более высокой температуре (1700 °C) и времени выдержки 2670 мин полученный продукт состоял уже только из оксикарбида титана $\text{TiC}_{0,92}\text{O}_{0,02}$. Содержание кислорода в нем значительно меньше. Авторы считают, что восстановление углеродом диоксида титана в соответствии с принципом последовательности превращений А.А. Байкова проходит последовательно через все основные оксидные фазы, имеющиеся в равновесной системе $\text{Ti}-\text{O}$. В данном случае процесс протекает по схеме: $\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_y \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{CO} = \text{TiC}_x\text{O}_y$. Процесс заканчивается диспропорционированием монооксида титана с последующим взаимодействием металлической фазы с CO и образованием оксикарбида титана. С повышением температуры количество кислорода в нем снижается. В работе [66] в качестве углеродных материалов использовались активный углерод, сажа и порошок графита. Величины их удельной поверхности составляли 970, 80 и 20 м²/г соответственно. Однако в первом из них содержание углерода составляло всего лишь 81,4 % (по массе), а кислорода – 13,3 % (по массе). Смеси реагентов, взятые в стехиометрическом соотношении по реакции (7), перемешивались в шаровой мельнице в течение 15 ч. Нагрев полученной шихты осуществлялся в гелии. При температурах 1800 и 2000 °C степень конверсии была близка к 100 %, а содержание кислорода в продуктах реакции не превышало 1 % (по массе). Процесс восстановления осуществляется через ряд промежуточных низших оксидов: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_x\text{C}_y$. Было установлено, что углеродный

материал является прекурсором образующегося карбида. Худшие результаты получены при использовании графита. Размер частиц карбида титана, синтезированного при 2000 °C с использованием активного углерода, находится в диапазоне 1 – 2 мкм, частицы агрегированы. В публикации [67] изучена кинетика карботермического восстановления диоксида титана путем измерения концентраций CO и CO_2 в газовой фазе. Шихты готовились в стехиометрическом соотношении для реакции (7). Нагревание шихт осуществлялось в потоке инертного газа – гелия. Преимущественное выделение диоксида углерода (при отсутствии выделения монооксида) зафиксировано при ~900 °C. Авторы объясняют это взаимодействием углерода с кислородом, адсорбированным его поверхностью (или находящимся в составе функциональных групп). Максимальное выделение монооксида углерода происходит при температуре 1450 °C (содержание диоксида углерода при этой температуре пренебрежимо мало). Если бы восстановительный процесс протекал по механизму, предложенному в [63], то содержания CO и CO_2 в газовой фазе при восстановлении карбида титана из оксида явно были бы сопоставимы. Термодинамический анализ процесса получения карбида титана и синтез его при нагреве шихты аргоно-водородной плазмой выполнен в работе [68]. При соотношении реагентов ($\text{TiO}_2 + \text{C}$) по стехиометрии для реакции (7) степень превращения диоксида титана в карбид близка к единице в температурном диапазоне 1500 – 3340 К. В экспериментах при стехиометрическом соотношении реагентов, термообработке при температуре ~3000 К и времени 3 мин полученный продукт был однофазным (TiC) с содержанием свободного углерода 0,83 % (по массе) и кислорода 1,76 % (по массе). Сведения о дисперсности карбида титана не были приведены. В качестве углеродного материала в данном процессе можно использовать синтетический пек [69]. Шихта из порошков диоксида титана, графита или синтетического пека нагревалась в слабо восстановительной газовой среде из аргона с добавлением водорода (5 % (об.)) при времени выдержки 2 ч. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал, что при использовании в качестве восстановителя как графита, так и пека, реакция карбидообразования начинается при температуре 1300 °C. Однофазный продукт (карбид титана) образуется при температуре 1500 °C. Однако содержание примесей в готовом продукте при использовании графита было выше. Следовательно, в данном случае пек по сравнению с графитом является более эффективным восстановителем. Возможная причина заключается в том, что пек при нагреве становится жидким, а это способствует более тесному контакту реагентов и, по мнению авторов, интенсифицирует процесс. Все же следует учитывать, что изготовление пека длительно и трудоемко. Сведения о дисперсности не были приведены. Для получения карбида титана этим методом можно применять шлак с высоким содержанием

ем диоксида титана (79,81 % (по массе)) [70]. В экспериментах смесь шлака и древесного угля, взятых в стехиометрическом соотношении для проведения реакции (7), нагревалась в среде аргона плазменной струей. Для удаления железа и других примесей продукты реакции после измельчения обрабатывались соляной и фтороводородной кислотами. Средний размер частиц полученного карбида титана составил 2,5 мкм. Фтороводородная кислота токсична [61]. Реакция карботермического восстановления диоксида титана существенно эндотермична [6]. По этой причине процесс синтеза приходится проводить при высоких температурах. Для снижения энергозатрат (и температуры синтеза) в работе [71] была использована экзотермическая добавка из смеси натрия и серы для образования сульфида Na_2S . Компоненты шихты (углеродным материалом служил активный углерод) перемешивались и помещались в автоклав. Он выдерживался при температуре 150 °C в течение 2 ч. Через некоторое время температура в нем резко повышалась до ~850 °C (очевидное свидетельство протекания экзотермической реакции). Авторы обращают внимание на то, что во время кислотной обработки продуктов реакции при разложении сульфида натрия выделяется токсичный сероводород H_2S . Обогащенный продукт был однофазным (TiC) и имел средний размер частиц 150 нм. В публикациях [72, 73] приведены сведения о получении карбида титана в печи сопротивления (печь Таммана) с применением в качестве восстановителя и карбидизатора нановолокнистого углерода (НВУ). Нановолокнистый углерод характеризуется значительной удельной поверхностью (приблизительно 150 м²/г) и невысоким содержанием примесей (примерно 1 % (по массе)) [74]. Шихту готовили из диоксида титана и измельченного НВУ по стехиометрии применительно к реакции (7). Термодинамическим анализом установлено, что при давлении CO 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции (7) составляет 1480 К. На практике из-за вероятного протекания процесса через образование промежуточных низших оксидов для полного превращения реагентов в карбид титана могут потребоваться более высокие температуры. Термообработка шихт проводилась при разных температурах. При температурах 2000 и 2100 °C убыль массы составляла 47,4 и 47,5 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (7) с учетом содержания по 1 % (по массе) примесей в оксиде титана и НВУ составляет 47,79 % (по массе). Это является несомненным доказательством полноты прохождения реакции карбидообразования. По данным рентгенофазового анализа, в этих образцах содержится только одна фаза – карбид TiC. Таким образом, оптимальные температуры данного процесса находятся в диапазоне 2000 – 2100 °C. Увеличение температуры приводило к получению спекшегося материала. Содержание примесей в пересчете на элементы (Al, Ni,

Cu, Si, Ca, Fe, Nb, Cr, Zr) не превышает 2,0 % (по массе). Средний размер частиц карбида, синтезированного при температуре 2000 °C, определенный «геометрическим» методом моментов [75], составил 9,6 мкм. На основе экспериментальных данных и имеющихся в литературе сведений [62] можно представить возможный механизм процесса карбидообразования. Наиболее вероятным представляется участие в данном процессе паровых оксидов титана. Эту точку зрения целесообразно конкретизировать. Давление пара над диоксидом титана при температуре процесса (примерно 2300 К) равно ~0,01 мм рт. ст. ≈ 1 Па. Масс-спектрометрическим методом установлено, что в парах над TiO_2 присутствуют молекулы TiO_2 и TiO [76]. Давление пара углерода при 2300 К (примерно соответствует оптимальной температуре процесса) $\sim 4,5 \cdot 10^{-7}$ атм ≈ 0,04 Па [35] (существенно ниже). Следовательно, процесс карбидообразования наиболее вероятно происходит путем переноса паровых оксидов титана на поверхность твердого углерода с последующей реакцией. Не исключены и диффузионные процессы при непосредственном контакте твердых реагентов.

В ряде работ [77– 80] карбид титана был получен с использованием ультрадисперсных шихт. В [77] реагентами служили *n*-бутоксид титана $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и сахара, в [78] жидким прекурсором являлся изопропоксид титана $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, в [79] шихта для синтеза изготавливалась из тетрахлорида титана TiCl_4 и глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. В исследованиях [77, 78] были получены оксикарбиды титана. Авторы публикации [79] на основании одного только рентгенофазового анализа сделали вывод о полноте прохождения реакции карбидообразования при температуре 1500 °C. В работе [80] нанокристаллические порошки TiC были синтезированы карботермическим восстановлением прекурсора Ti–O–C в вакууме (величина давления не была приведена). Реагентами являлись бутират титана $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и сахара. При молярном отношении C : Ti = 3,5 : 1 и выдержке ксерогеля при температуре 1300 °C в течение 2 ч в вакууме получен порошок TiC со средним размером частиц ~37,4 нм. Содержание в нем кислорода составило 3,986 % (по массе), а свободного углерода – 7,158 % (по массе). Фактически это тоже оксикарбид титана. При получении карбида титана карботермическим методом углеродным материалом может быть метан, содержащийся в газовой смеси $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{--Ar}$ [81]. Установлено, что восстановление диоксида титана протекало через образование низших его оксидов в последовательности: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$. Степень восстановления диоксида титана в карбид не превышала 80 % даже при температуре 1500 °C. Авторы объяснили это тем, что оксид Ti_2O_3 восстанавливался до твердого раствора TiC--TiO ($\text{TiO}_{1-x}\text{C}_x$), имеющего такую же кристаллическую решетку, что и карбид TiC. Дальнейшее восстановление оксида TiO из твердого раствора термодинамически возможно, но скорость

реакции очень низка из-за кинетических затруднений. Оптимальная температура восстановления диоксида титана метаном до оксикарбида находится в диапазоне 1250 – 1400 °С. Дальнейшее увеличение температуры вызывает значительное отложение на продуктах реакции углерода вследствие разложения метана.

Вместе с тем, при ванадиевой плавке в доменной печи протекание реакции (7) нежелательно, поскольку образующиеся из оксида карбид и карбонитрид титана вследствие высоких температур плавления приводят к возрастанию вязкости расплава, а это, в свою очередь, увеличивает потери металла со шлаком и нарушает стабильность хода печи [82]. В статье [83] разработана математическая модель, которая позволяет анализировать влияние характеристик шлака и кокса на теплообменные процессы по высоте доменной печи во взаимосвязи с восстановительными процессами. Показано, что снижение доли мелких фракций кокса (10 – 15 мм) и повышение основности шлака до 1,15 – 1,25 способствует снижению содержания титана в чугуне с 0,18 до 0,15 % (по массе), что приводит к закономерному уменьшению карбидных включений в нем. Полученные результаты подтверждены работой доменной печи № 6 ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат».

Осаждение из парогазовой фазы

О синтезе карбида титана в условиях низкотемпературной плазмы из тетрахлорида $TiCl_4$ и об изучении некоторых его свойств сообщается в публикациях [84, 85]. Полученный карбид титана имел размер частиц 50 – 500 нм и величину удельной поверхности 9 – 14 м²/г. Содержание связанного и свободного углерода составляло 18,9 и 0,8 % (по массе) соответственно (расчетное содержание связанного углерода 20,0 % (по массе), а кислорода 2 – 3 % (по массе)). При хранении порошка на воздухе он адсорбирует кислород и водяные пары. Окисление его начинается при сравнительно невысокой температуре (308 °С) [86]. Ультрадисперсный порошок карбида (точнее, карбонитрида) титана получен при карботермическом восстановлении диоксида титана пропан-бутаном в азото-водородном плазменном потоке, генерируемом тремя электродуговыми подогревателями газа (плазмотронами) [87]. Содержание водорода в газе-теплоносителе было значительным (20 – 30 % (об.)), источником его служил токсичный аммиак. Содержание основного вещества в полученном продукте состава $TiC_{0,90}N_{0,06}$ было невелико (84,53 – 86,88 % (по массе)). Средний размер частиц сферической формы составлял 50 нм. Авторы отмечают, что ультрадисперсный порошок карбонитрида титана при хранении на воздухе активно адсорбирует кислород и влагу.

В ряде цитируемых публикаций ([38 – 43, 45, 46, 54 – 57, 59, 69, 70, 77 – 79, 83 – 85], или 63 % общего их количества) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Методы получения высшего карбида ванадия

Синтез из ванадия и углерода

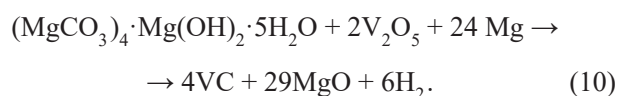
В работе [95] приводятся сведения о получении карбида ванадия при нагреве спрессованной шихты с молярным отношением $C:V = 1,5$ (углерод брался с избытком) в солнечной печи. Процесс осуществлялся в среде аргона или азота при атмосферном давлении. Образцы выдерживались при температуре 1600 °С в течение 30 мин. Рентгенофазовым анализом во всех полученных образцах установлено наличие только одной фазы – карбида VC. Сведения о дисперсности порошков не были приведены. В работе [45] в качестве углеродных реагентов использовались фуллерены (80 % (по массе) C₆₀ + 20 % (по массе) C₇₀ + следы высших фуллеренов) и графит. Шихты состояли из ванадия и углеродного материала в молярном отношении 1:1. Рентгенофазовым анализом было установлено, что карбиды ванадия не образуются даже после 10 ч механообработки. На дифрактограммах механоактивированных образцов, термообработанных после этого при температуре 973 К, присутствуют рефлексы карбидов V_2C и VC. Авторы считают, что в данном случае реакционная способность фуллеренов выше, чем у графита. Сведения о дисперсности порошков не были приведены.

Металлотермическое восстановление

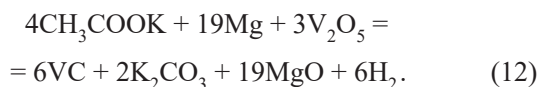
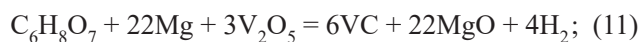
Суммарное уравнение реакции при магниетермическом процессе:



Синтез карбида ванадия путем длительной (24 – 48 ч) механоактивации с последующей термообработкой при 800 – 950 °С описан в статьях [79 – 91]. Реагенты во всех случаях были взяты по стехиометрии для реакции (9). Размер частиц целевого продукта 60 – 100 нм. В работе [90] использовался активный углерод (характеристики его приведены не были). Источником углерода может быть основной карбонат магния [92]. Суммарная реакция процесса:



Процесс выполнялся в заполненном аргоном автоклаве при 650 °С в течение 10 ч. Обогащенный продукт содержал только одну фазу – карбид VC. Средний размер частиц 60 нм, они частично агрегированы. В качестве источников углерода могут применяться лимонная кислота $C_6H_8O_7$ и ацетат калия CH_3COOK [93]. Суммарные реакции процессов:

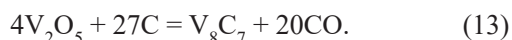


В обоих случаях обогащенные продукты содержали только одну фазу – карбид VC. Средний размер частиц составлял 50 – 80 нм. Частицы агрегированы. Источником углерода в данном методе может служить ацетон [94]. Синтез осуществлялся в автоклаве в среде аргона при нагреве до температуры 800 °С. Карбид ванадия с размером частиц 28 – 34 нм получен при термообработке в течение 16 ч. Для инициирования реакции магнетермического восстановления возможно осуществление частичного окисления магния при взаимодействии его с водой [54]. Авторы отметили, что вследствие выделения водорода давление в реакторе очень велико (49,15 МПа). Наночастицы карбида ванадия имели размеры ~300 нм. При получении карбида ванадия восстановителем может являться натрий [60, 95]. Источником углерода в работе [60] являлся политетрафторэтилен, ванадия – оксид V_2O_5 . Компоненты шихты загружались в автоклав, который выдерживался при 600 °С в течение 12 ч. Обогащенный продукт содержал только одну фазу – карбид VC. Размеры частиц карбида находились на уровне 500 нм, содержание примесей ниже 1 % (по массе). Источниками ванадия и углерода могут служить хлориды ванадия VCl_4 и углерода CCl_4 [95]. Синтез проводился в автоклаве при температуре 600 °С в течение 12 ч. Удаление хлорида натрия проводилось последовательной обработкой продуктов реакции горячей водой и метанолом. В результате получен однофазный продукт – карбид ванадия со средним размером частиц 60 нм. В качестве восстановителя в данном методе может применяться кальций [96]. Карбид V_8C_7 получен при 15-ти часовой механоактивации с последующей термообработкой при 800 °С. Средний размер частиц составил 99 нм.

Карботермическое восстановление

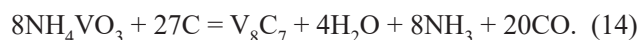
При синтезе карбида ванадия этим методом восстановителем и карбидизатором служили как твердые углеродные материалы [30, 69, 97 – 100], так и гетероатомные соединения [101 – 105], а также углеводороды [31, 32, 106].

В работе [30] реагентами были оксид ванадия V_2O_5 и активный углерод (активированный уголь) с удельной поверхностью 1150 м²/г и содержанием кислорода 9,2 % (по массе). Содержание углерода в шихте на 40 % превышало стехиометрическое для реакции



Эксперименты проводились путем нагрева механически перемешанной шихты в условиях вакуу-

ма (60 Па). Установлено, что восстановление оксида V_2O_5 до карбида V_8C_7 проходит через образование низших оксидов ванадия в соответствии с принципом последовательных превращений А.А. Байкова [69]: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VO}_{0,9}$. Содержание аморфного активного угля в продуктах реакции даже после выдержки в течение 420 мин при 1563 К находилось на уровне ~35 % (по массе), что свидетельствует о неполном протекании реакции карбидообразования. В публикации [97] приведены сведения о получении карбида ванадия взаимодействием оксида V_2O_3 с углеродным материалом – сажей. Шихта готовилась смешиванием компонентов в барабане в течение 8 ч. При восстановлении в вакууме (10^{-3} мм рт. ст. $\approx 0,1$ Па) резкие скачки давления наблюдались при температурах около 1200, 1400 и 1700 °С. Установлено, что при этих температурах образуются: монооксид VO, твердый раствор VC_x –VO и карбид VC_x соответственно. Оптимальные условия получения карбида ванадия состава $\text{VC}_{0,88}$: проведение процесса в среде восстановительного газа (водорода) при температуре 1900 °С в течение 60 мин. Содержание примесей находилось в пределах 1 % (по массе). В работе [98] реагентами служили метаванадат аммония NH_4VO_3 и ламповая сажа. Суммарная реакция процесса:



Термообработка осуществлялась в вакууме в течение 1 ч при различных температурах. Рентгенофазовым анализом установлено, что образование карбида ванадия V_8C_7 происходит через следующие последовательные превращения: $\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{V}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VC}_{1-x} \rightarrow \text{V}_8\text{C}_7$. Последняя стадия – образование карбида V_8C_7 ($\text{VC}_{0,88}$) происходило при температуре 1100 °С. Размер его частиц составил 20 – 50 нм. Сочетание механоактивации в вибрационной мельнице (амплитуда 10 мм и частота 25 Гц) с пропусканием через шихту электрических импульсов (напряжение источника 24 кВ и частота 14 кГц) позволяет существенно интенсифицировать синтез [99], хотя и явно усложняет аппаратуру. Процесс проводился с использованием порошка графита в среде аргона в течение сравнительно длительного времени (4 ч). Рентгенофазовым анализом установлено, что образование карбида ванадия происходило при температуре 1200 °С. Размер частиц его составлял 50 – 200 нм. В работе [69] шихта из порошков оксида ванадия V_2O_5 , графита или синтетического пека нагревалась в газовой среде из аргона с добавлением 5 % H_2 (об.) при времени выдержки 2 ч. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал, что при использовании в качестве восстановителя как графита, так и пека, реакция карбидообразования начинается при температуре 1300 °С. Однофазный продукт (карбид ванадия) образуется при 1500 °С. В публикации [100] приведены сведения о получении карбида ванадия по реакции



с использованием в качестве восстановителя и карбидизатора измельченного НВУ – материала с низким содержанием примесей (не более 1 % (по массе)) и высоким значением удельной поверхности (на уровне 150 м²/г) [74]. Шихту готовили из оксида ванадия V₂O₃ и измельченного НВУ по стехиометрии применительно к реакции (15). Термодинамическим анализом установлено, что при давлении СО 0,1 МПа температура начала восстановления для реакции (15) составляет 1460 К. На практике из-за вероятных кинетических затруднений для полного превращения реагентов в карбид ванадия могут потребоваться более высокие температуры. Термообработка шихт проводилась при разных температурах. При температурах 1500 и 1600 °С убыль массы составляла 41,6 и 42,0 % (по массе) соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции (15) с учетом содержания по 1 % (по массе) примесей в оксиде ванадия и НВУ составляет 40,15 % (по массе). Некоторое превышение величины экспериментальной убыли массы над расчетной связано, вероятно, с наличием примеси оксида ванадия (V) в реагенте – оксиде ванадия (III). Полученные результаты являются несомненным доказательством полноты прохождения реакции карбидообразования. По данным рентгенофазового анализа в этих образцах содержится только одна фаза – VC_{0,88}. Таким образом, оптимальные температуры данного процесса находятся в диапазоне 1500 – 1600 °С. Увеличение температуры приводило к получению спекшегося материала. Содержание примесей в пересчете на элементы (Al, Ni, S, Si, Ca, Fe, Nb, Ti, Cr) не превышает 2,0 % (по массе). Средний размер частиц карбида, синтезированного при температуре 1600 °С, определенный «геометрическим» методом моментов [75], составил 9,2 мкм. На основании экспериментальных и имеющихся в литературе данных [62], можно предложить возможный механизм карботермического восстановления оксида ванадия (III). Он аналогичен процессу получения карбида титана. При температуре 1800 К (примерно соответствует оптимальным температурам синтеза карбида ванадия) давление паров над оксидом V₂O₃ равно приблизительно 0,01 Па, пары состоят из оксидов VO и VO₂ [76]. Давление пара над углеродом при такой же температуре на несколько порядков ниже ($\approx 4 \cdot 10^{-7}$ Па) [35]. Таким образом, как и при синтезе карбида титана, процесс с большой долей вероятности происходит путем переноса паров оксидов ванадия на поверхность частиц твердого углерода с последующим химическим взаимодействием. Вполне возможно и образование карбида ванадия в местах контакта твердых реагентов.

В работе [101] источником углерода служила винная кислота C₄H₆O₆, а ванадия – оксид V₂O₅. Термообработка производилась в аргоне в течение 1 ч. При температуре 800 °С в образце появлялась фаза окси-

да V₂O₃ – свидетельство начала восстановительного процесса. При 900 °С появлялась оксикарбидная фаза. При температуре 1200 °С в образце находилась одна фаза – карбид V₈C₇ (VC_{0,88}). Частицы имели размер несколько десятков нанометров, они были агрегированы. Содержание примесей в синтезированном при температуре 1500 °С карбиде следующее, % (по массе): C_{своб} – до 2,0; N – 0,3; O – 0,9. В серии статей [102 – 104] сообщается об использовании при реакции с оксидом V₂O₅ гетероатомных азотсодержащих соединений – меламина C₃N₃(NH₂)₃ [102], цианамиды CN₂H₂ [103] и дициандиамида C₂N₄H₄ [104]. Компоненты в молярных отношениях C₃N₃(NH₂)₃:V₂O₅ = 8:1, CN₂H₂:V₂O₅ = 10:1 и C₂N₄H₄:V₂O₅ = 8:1 (углеродсодержащие реагенты брались в большом избытке) смешивались и прессовались в таблетки. Таблетки помещались в кварцевую ампулу, в которой создавался вакуум 10⁻⁶ – 10⁻⁵ Па. Термообработка образцов проводилась в течение получаса при температурах 1150 – 1200 °С. Полученные материалы во всех случаях состояли из наночастиц карбида ванадия размером 5 – 8 нм в матрице из аморфного углерода, образовавшегося при разложении избытка углеродсодержащих реагентов. Авторы статьи [103] предупреждают о токсичности цианамидов. В работе [105] сообщается о получении нанопорошка карбида ванадия из его оксисалата VOC₂O₄ и сахарозы. Предполагается, что при нагреве сахароза обезвреживается, а ее углерод взаимодействует с продуктами разложения оксисалата (оксидами VO₂ и V₂O₃) с образованием карбида V₈C₇. Оптимальные условия процесса – выдержка в течение 30 мин в вакууме (давление не указано) при температуре 950 °С. Размер частиц карбида ванадия ~40 нм. В публикации [106] сообщается о получении карбида ванадия из *n*-додекана C₁₂H₂₆ и метаванадата аммония. По данным рентгенофазового анализа, однофазный продукт – карбид ванадия был получен при температуре 1200 °С и времени выдержки 1 ч. Средний размер частиц полученного материала составил 22,3 нм. В работах [31, 32] сообщается об использовании в качестве восстановителя метана в составе метано-водородной смеси. Источником ванадия служил оксид V₂O₅ [31] или метаванадат аммония [3]. Процессы осуществлялись при 1100 °С [31] или 980 °С [32]. Полученные продукты были многофазными (V₄C₃ + V₈C₇ + V₂O₃ [31] или V₈C₇ + V₂O₃ [32]).

Осаждение из парогазовой фазы

Ультрадисперсный порошок карбида (точнее карбонитрида) ванадия был получен при карботермическом восстановлении оксида ванадия V₂O₃ пропанбутаном в азото-водородном плазменном потоке [87]. Начальная температура плазменного потока составляла 5600 К, температура закалки – 2800 – 3000 К. Содержание основного вещества в полученном продукте состава VC_{0,85}N_{0,05} было сравнительно невелико

(91,65 – 93,21 % (по массе)). Средний размер частиц сферической формы составлял 48 нм. В работе [107] исследован процесс восстановления оксида ванадия V_2O_5 метаном или пропаном в азото-водородном плазменном потоке. Полученные продукты представляли собой нанопорошки с размером частиц менее 50 нм и величиной удельной поверхности 19 – 51 м²/г. По данным рентгенофазового анализа полученные материалы содержали следующие фазы: VC, VCO, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 . Кроме того, в них находился свободный углерод.

В большинстве цитируемых публикаций ([30 – 32, 45, 54, 71, 88 – 91, 98, 99, 102 – 107], или 79 % общего их количества) не было данных о содержании примесей в целевом продукте.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях: карбидах титана и ванадия. Рассмотрены их свойства и области применения. Карбиды титана и ванадия характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, значительной твердостью, химической инертностью. По этим причинам они нашли применение в ряде облас-

тей техники (абразивы, износостойкая керамика, компоненты наплавочных материалов). Также карбид титана применяется в безвольфрамовых твердых сплавах и в карбидостаях. Карбид ванадия перспективен для использования в качестве ингибирующей добавки при изготовлении твердых сплавов. Возможно его применение как катализатора в органическом синтезе. Описаны и проанализированы методы получения этих соединений, указаны особенности этих методов. Большинство публикаций по синтезу карбидов титана и ванадия относятся к получению их из простых веществ, карботермическим, металлотермическим процессам. Сведения о получении этих соединений осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Выявлено, что в большинстве цитируемых публикаций по методам получения сведения о чистоте продуктов реакции не приводятся (авторы судили о завершенности процессов карбидообразования только на основании рентгенофазового анализа). Возможный механизм процессов образования этих соединений заключается в переносе паров оксидов на поверхность частиц углеродного материала с последующим химическим взаимодействием. Возможно также образование карбидов при непосредственном контакте твердых реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996. 992 с.
2. Виноцкий И.М. Зависимость свойств монокарбидов переходных металлов IV–V групп от содержания углерода // Порошковая металлургия. 1972. № 6. С. 76–82.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Москва: Металлургия, 1986. 928 с.
4. Косолапова Т.Я. Карбиды. Москва: Металлургия, 1968. 300 с.
5. Доронькин Е.Д. Безвольфрамовые твердые сплавы // Цветные металлы. 1983. № 7. С. 45–46.
6. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. 216 с.
7. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана и вольфрама. Томск: Издательство НТЛ, 2006. 240 с.
8. Свистун Л.И. Карбидостали конструкционного назначения: изготовление, свойства, применение (Обзор) // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 41–50.
9. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Москва: Металлургия, 1973. 400 с.
10. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Иванова М.В., Попов В.В. Плакирование порошков карбида титана слоем Ni–Fe–P и свойства плазменных покрытий из них. II. Свойства плазменных покрытий из плакированных карбидтитановых порошков // Порошковая металлургия. 1993. № 4. С. 49–52.
11. Fouvry S., Wendler B., Liskiewicz T., Dudek M., Kolodziejczyk L. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: Experiments and modeling approaches // Wear. 2004. Vol. 257. No. 7–8. P. 641–653. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.009>
12. Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Бритун В.Ф., Исаева Л.П., Варченко В.Т. Структура и свойства износостойких электроискро-
1. State Diagrams of Binary Metal Systems. Reference book. Vol. 1. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russ.).
2. Vinitskii I.M. Dependence of properties of monocarbides of IV-V groups transition metals on carbon content. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 6, pp. 76–82. (In Russ.).
3. Properties, Production and Application of Refractory Compounds. Reference book. Kosolapova T.Ya. ed. Moscow: Metallurgiya, 1986, 928 p. (In Russ.).
4. Kosolapova T.Ya. Carbides. Moscow: Metallurgiya, 1968, 300 p. (In Russ.).
5. Doron'kin E.D. Tungsten-free hard alloys. *Tsvetnyye metally*. 1983, no. 7, pp. 45–46. (In Russ.).
6. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Titanium Carbide: Production, Properties, Application. Moscow: Metallurgiya, 1987, 216 p. (In Russ.).
7. Kul'kov S.N., Gnyusov S.F. Carbide Steels based on Titanium and Tungsten Carbides. Tomsk: Izdatelstvo NTL, 2006, 240 p. (In Russ.).
8. Svistun L.I. Constructional carbide steels: A review of their fabrication, properties, and application. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2009, vol. 51, no. 2, pp. 188–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821210020215>
9. Samsonov G.V., Epik A.P. Refractory Coatings. Moscow: Metallurgiya, 1973, 400 p. (In Russ.).
10. Antsiferov V.N., Shmakov A.M., Ivanova M.V., Popov V.V. Cladding of titanium carbide powders with a layer of Ni–Fe–P and properties of plasma coatings from them. II. Properties of plasma coatings from clad titanium carbide powders. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 4, pp. 49–52. (In Russ.).
11. Fouvry S., Wendler B., Liskiewicz T., Dudek M., Kolodziejczyk L. Fretting wear analysis of TiC/VC multilayered hard coatings: Experiments and modeling approaches. *Wear*. 2004, vol. 257, no. 7–8, pp. 641–653. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.02.009>
12. Tkachenko Yu.G., Yurchenko D.Z., Britun V.F., Isaeva L.P., Varchenko V.T. Structure and properties of wear-resistant electrospark

- вых покрытий при использовании в качестве анода карбидо-титановых твердых сплавов // Порошковая металлургия. 2013. № 5/6. С. 86–96.
13. Isalgue A., Fernandez J., Cinca N., Villa M., Guilemany J.M. Mechanical and nanoindentation behavior of TiC–TiNi thermal spray coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 577. P. 5277–5281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.033>
14. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 293. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161>
15. Адамовский А.А. Карбиды переходных металлов в процессах абразивной обработки // Порошковая металлургия. 2007. № 11/12. С. 96–111.
16. Мержанов А.Г., Карюк Г.Г., Боровинская И.П., Шаривкер С.Ю., Мошковский Е.И., Прокудина В.К., Дядько Е.Г. Карбид титана, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – высокоэффективный абразивный материал // Порошковая металлургия. 1981. № 10. С. 50–55.
17. Zou B., Huang C., Song J., Liu Z., Liu L., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC composite ceramic tool material // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 35. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011>
18. Zou B., Ji W., Huang C., Wang J., Li S., Xu K. Effects of super-fine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂–TiC + Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 585. P. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.119>
19. Харламов А.И., Кириллова Н.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных элементов. Карбиды и нитриды // Порошковая металлургия. 1983. № 2. С. 55–67.
20. Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., Illas F. CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol and methane // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 307. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.023>
21. Wu X.Y., Li G.Z., Chen Y.H., Li G.Y. Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 3. P. 611–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.014>
22. Quanlin W., Wenge L., Ning Z., Gang W., Haishan W. Microstructure and wear behavior of laser cladding VC–Cr₇C₃ ceramic coating on steel substrate // *Materials & Design*. 2013. Vol. 49. P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.067>
23. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 272 с.
24. Soleimanpour A.M., Abachi P., Simchi A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.004>
25. Lin G.G., Kny E., Yuan G., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 383. No. 1–2. P. 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.070>
26. Wang H., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008. Vol. 26. No. 3. P. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04.006>
27. Xiao D.-h., He Y.-h., Luo W.-h., Song M. Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC–10Co cemented carbides // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009. Vol. 19. No. 6. P. 1520–1525. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60063-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60063-7)
28. Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination coatings when using titanium carbide hard alloys as anode. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013, no. 5/6, pp. 86–96. (In Russ.).
13. Isalgue A., Fernandez J., Cinca N., Villa M., Guilemany J.M. Mechanical and nanoindentation behavior of TiC–TiNi thermal spray coating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 577, pp. 5277–5281. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.033>
14. Gnyusov S.F., Tarasov S.Yu. The microstructural aspects of abrasive wear resistance in composite electron beam clad coatings. *Applied Surface Science*. 2014, vol. 293, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.161>
15. Adamovskii A.A. Transition metal carbides in abrasive processing. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2007, no. 11/12, pp. 96–111. (In Russ.).
16. Merzhanov A.G., Karyuk G.G., Borovinskaya I.P., Sharivker S.Yu., Moshkovskii E.I., Prokudina V.K., Dyad'ko E.G. Titanium carbide obtained by self-propagating high-temperature synthesis as highly efficient abrasive material. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1981, no. 10, pp. 50–55. (In Russ.).
17. Zou B., Huang C., Song J., Liu Z., Liu L., Zhao Y. Mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC composite ceramic tool material. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 35, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.011>
18. Zou B., Ji W., Huang C., Wang J., Li S., Xu K. Effects of super-fine refractory carbide additives on microstructure and mechanical properties of TiB₂–TiC + Al₂O₃ composite ceramic cutting tool materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 585, pp. 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.119>
19. Kharlamov A.I., Kirillova N.V. Catalytic properties of powders of transition elements refractory compounds. Carbides and nitrides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983, no. 2, pp. 55–67. (In Russ.).
20. Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., Illas F. CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol and methane. *Journal of Catalysis*. 2013, vol. 307, pp. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.023>
21. Wu X.Y., Li G.Z., Chen Y.H., Li G.Y. Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, vol. 27, no. 3, pp. 611–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.014>
22. Quanlin W., Wenge L., Ning Z., Gang W., Haishan W. Microstructure and wear behavior of laser cladding VC–Cr₇C₃ ceramic coating on steel substrate. *Materials & Design*. 2013, vol. 49, pp. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.067>
23. Kurlov A.S., Gusev A.I. *Physics and Chemistry of Tungsten Carbides*. Moscow: FIZMATLIT, 2013, 272 p. (In Russ.).
24. Soleimanpour A.M., Abachi P., Simchi A. Microstructure and mechanical properties of WC–10Co cemented carbide containing VC or (Ta, Nb)C and fracture toughness evaluation using different models. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 31, pp. 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.10.004>
25. Lin G.G., Kny E., Yuan G., Djuricic B. Microstructure and properties of ultrafine WC–0.6VC–10Co hardmetals densified by pressure-assisted critical liquid phase sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, vol. 383, no. 1–2, pp. 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.070>
26. Wang H., Fang Z.Z., Sohn H.Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2008, vol. 26, no. 3, pp. 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2007.04.006>
27. Xiao D.-h., He Y.-h., Luo W.-h., Song M. Effect of VC and NbC additions on microstructure and properties of ultrafine WC–10Co cemented carbides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, vol. 19, no. 6, pp. 1520–1525. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60063-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60063-7)
28. Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination

- of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2010.10.007>
29. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. No. 3. P. 1139–1142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
 30. Sun L., Tian'en Y., Jia C., Hiong J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 147–152.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2010.09.004>
 31. Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Sintering of WC–10 % Co nanopowders containing TaC and VC grain growth inhibitors // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21. No. 5. P. 1080–1084.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60825-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60825-X)
 32. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC–8Co cemented carbides // *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 120. P. 103–106.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.04.024>
 33. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 714. P. 245–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.187>
 34. Espinoza-Fernández L., Borrell A., Salvador M.D., Gutierrez-Gonzalez C.F. Sliding wear behavior of WC–Co–Cr₃C₂–VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques // *Wear*. 2013. Vol. 307. No. 1–2. P. 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.003>
 35. Li Y., Zheng D., Li X., Qu S., Yang C. Cr₃C₂ and VC doped WC–Si₃N₄ composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.07.004>
 36. Zhan B., Liu N., Jin Z.-B., Li Q.-L., Shi J.-G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. Vol. 22. No. 5. P. 1096–1105.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61289-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61289-2)
 37. Meunier F., Delporte P., Heinrich B., Bouchy C., Crouzet C., Pham-Huu C., Panissod P., Lerou J.J., Mills P.L., Ledoux M.J. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide; application to catalytic oxidation // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 169. No. 1. P. 33–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1694>
 38. Choi J.-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts // *Journal of Catalysis*. 1999. Vol. 182. No. 1. P. 104–116.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2346>
 39. Rodríguez P., Brito J.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marrero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5. No. 2. P. 79–82.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.011>
 40. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 212–222.
 41. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979. Т. 24. № 3. С. 223–227.
 42. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства: Справочное издание / Под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1976. 600 с.
 43. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магнетермия. Москва: Металлургия, 1971. 176 с.
 - of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2010.10.007>
 29. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2011, vol. 37, no. 3, pp. 1139–1142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
 30. Sun L., Tian'en Y., Jia C., Hiong J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 147–152.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2010.09.004>
 31. Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H., Gholamipour R. Sintering of WC–10 %Co nanopowders containing TaC and VC grain growth inhibitors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, vol. 21, no. 5, pp. 1080–1084.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60825-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60825-X)
 32. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC–8Co cemented carbides. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 120, pp. 103–106.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.04.024>
 33. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 714, pp. 245–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.187>
 34. Espinoza-Fernández L., Borrell A., Salvador M.D., Gutierrez-Gonzalez C.F. Sliding wear behavior of WC–Co–Cr₃C₂–VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. *Wear*. 2013, vol. 307, no. 1–2, pp. 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.003>
 35. Li Y., Zheng D., Li X., Qu S., Yang C. Cr₃C₂ and VC doped WC–Si₃N₄ composites prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 41, pp. 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.07.004>
 36. Zhan B., Liu N., Jin Z.-B., Li Q.-L., Shi J.-G. Effect of VC/Cr₃C₂ on microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012, vol. 22, no. 5, pp. 1096–1105.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61289-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61289-2)
 37. Meunier F., Delporte P., Heinrich B., Bouchy C., Crouzet C., Pham-Huu C., Panissod P., Lerou J.J., Mills P.L., Ledoux M.J. Synthesis and characterization of high specific surface area vanadium carbide; application to catalytic oxidation. *Journal of Catalysis*. 1997, vol. 169, no. 1, pp. 33–44. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1694>
 38. Choi J.-G. Ammonia decomposition over vanadium carbide catalysts. *Journal of Catalysis*. 1999, vol. 182, no. 1, pp. 104–116.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2346>
 39. Rodríguez P., Brito J.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marrero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Catalysis Communications*. 2004, vol. 5, no. 2, pp. 79–82.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.011>
 40. Gurin V.N. Methods for the synthesis of refractory compounds and prospects for their application to create new materials. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 212–222. (In Russ.).
 41. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in the chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979, vol. 24, no. 3, pp. 223–227. (In Russ.).
 42. *Properties of the Elements: Part 1. Physical Properties. Reference Book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1976, 600 p. (In Russ.).
 43. Samsonov G.V., Perminov V.P. *Magnesiothermy*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 176 p. (In Russ.).

44. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. Москва: Металлургия, 1968. 384 с.
45. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 253–258.
46. Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Технология карбидов титана // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 136–141.
47. Шкиро В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС // Порошковая металлургия. 1979. № 10. С. 6–9.
48. Шкиро В.М., Прокудина В.К., Боровинская И.П. Влияние окисленности порошков титана на синтез карбида титана методом СВС // Порошковая металлургия. 1981. № 12. С. 49–54.
49. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder // Journal of Materials Research. 2002. Vol. 17. No. 11. P. 2859–2864. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0415>
50. Yang Y.F., Mu D.K. Rapid dehydrogenation of TiH_2 and its effect on formation mechanism of TiC during self-propagation high-temperature synthesis from TiH_2 -C system // Powder Technology. 2013. Vol. 249. P. 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.020>
51. Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н., Попович Т.А., Белоус О.А. Механохимический метод получения порошков тугоплавких соединений (обзор) // Порошковая металлургия. 1993. № 2. С. 37–43.
52. Liu Z.G., Tsuchiya K., Umemoto M. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements // Journal of Materials Science. 2002. Vol. 37. P. 1229–1235. <https://doi.org/10.1023/A:1014383909485>
53. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders // Powder Technology. 2012. Vol. 217. P. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>
54. Онищенко Д.В., Рева В.П. Специфика механохимического синтеза карбида титана с применением различных углеродных агентов // Порошковая металлургия. 2013. № 3/4. С. 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
55. Abderrazak H., Schoenstein S., Abdellaoui M., Jouini N. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2011. Vol. 29. No. 2. P. 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
56. Lyakhov N., Grigoreva T., Čepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53. P. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
57. Боровинская И.П., Игнат'ева Т.И., Вершинников В.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультра- и нанодисперсных порошков WC и TiC // Порошковая металлургия. 2008. № 9/10. С. 3–12.
58. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Li G., Hu J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability // Materials Science and Engineering B. 2008. Vol. 153. P. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.025>
59. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process // Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. No. 1–3. P. 6000–6006. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
60. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO_2 -Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 52. P. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008>
44. Kiffer R., Benezovsky F. *Hartmetalle*. Vienna: Springer-Verlag, 1965. (In Germ.) (Russ ed.: Kiffer R., Benezovsky F. *Tverdye materialy*. Moscow: Metallurgiya, 1968, 384 p. (In Russ.).
45. Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. Investigation of regularities of titanium-carbon mixtures combustion. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: OIkhF AN USSR, 1975, pp. 253–258. (In Russ.).
46. Prokudina V.K., Ratnikov V.I., Maslov V.M., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Dubovitskii F.I. Technology of titanium carbides. In: *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka: OIkhF AN USSR, 1975, pp. 136–141. (In Russ.).
47. Shkiro V.M., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Study of the reaction properties of various types of carbon in synthesis of titanium carbide by SHS. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1979, no. 10, pp. 6–9. (In Russ.).
48. Shkiro V.M., Prokudina V.K., Borovinskaya I.P. Effect of oxidation of titanium powders on synthesis of titanium carbide by SHS. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1981, no. 12, pp. 49–54. (In Russ.).
49. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder. *Journal of Materials Research*. 2002, vol. 17, no. 11, pp. 2859–2864. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0415>
50. Yang Y.F., Mu D.K. Rapid dehydrogenation of TiH_2 and its effect on formation mechanism of TiC during self-propagation high-temperature synthesis from TiH_2 -C system. *Powder Technology*. 2013, vol. 249, pp. 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.020>
51. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Popovich T.A., Belous O.A. Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds (Review). *Poroshkovaya metallurgiya*. 1993, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
52. Liu Z.G., Tsuchiya K., Umemoto M. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements. *Journal of Materials Science*. 2002, vol. 37, pp. 1229–1235. <https://doi.org/10.1023/A:1014383909485>
53. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder Technology*. 2012, vol. 217, pp. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>
54. Onishchenko D.V., Reva V.P. Specificity of mechanochemical synthesis of titanium carbide using various carbon agents. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013, no. 3/4, pp. 63–74. (In Russ.).
55. Abderrazak H., Schoenstein S., Abdellaoui M., Jouini N. Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 2, pp. 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>
56. Lyakhov N., Grigoreva T., Čepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides. *Journal of Materials Science*. 2018, vol. 53, pp. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
57. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Vershinnikov V.I., Miloserdova O.M., Semenova V.N. Self-propagating high-temperature synthesis of ultra- and nanodispersed WC and TiC powders. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2008, no. 9/10, pp. 3–12. (In Russ.).
58. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Li G., Hu J. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability. *Materials Science and Engineering B*. 2008, vol. 153, no. 1–3, pp. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.025>
59. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process. *Journal of Materials Science*. 2011, vol. 46, pp. 6000–6006. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
60. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Alimardani M., Torabi O. Investigation on mechanochemical behavior of the TiO_2 -Mg-C system reactive mixtures in the synthesis of titanium carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 52, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.008>

61. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Hu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56. No. 5. P. 2440–2447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
62. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.009>
63. Александровский С.В., Сизяков В.М., Гейликман М.Б., Гайдамако И.М. Некоторые особенности получения карбидизированного титана при магнийтермическом восстановлении тетрахлоридов титана и углерода // *Журнал прикладной химии*. 1998. Т. 71. Вып. 11. С. 1772–1775.
64. Dyjak S., Norek M., Polanski M., Cudzilo S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 38. P. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.01.004>
65. Kudaka K., Iizumi K., Iizumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement // *Journal of Materials Science Letters*. 2001. Vol. 20. P. 1619–1622.
<https://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
66. Алымов М.И., Шустов В.С., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 122–127.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011030025>
67. Wang L., Li Q., Mei T., Shi L., Zhu Y., Qian Y. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 137. No. 1. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.008>
68. Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. Москва: Юрайт, 2012. 1338 с.
69. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. Москва: Металлургия, 1976. 360 с.
70. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом // *Успехи химии*. 1988. Т. LVII. Вып. 9. С. 1419–1439.
<https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003392>
71. Физико-химические свойства окислов: Справочное издание / Под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
72. Любимов В.Д., Тимошук Т.А., Калачева М.В. О механизме формирования карбида титана в процессе карботермического восстановления диоксида титана // *Металлы*. 1992. № 3. С. 16–21.
73. Stolle S., Gruner W., Pitschke W., Berger L.-M., Wetzig K. Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. Vol. 18. No. 1. P. 61–72.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00018-4)
74. Gruner W., Stolle S., Wetzig K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. Vol. 18. No. 2–3. P. 137–145.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00013-5)
75. Моисеев Г.К., Попов С.К., Овчинников Л.А., Ватолин Н.А. Образование карбидов титана и циркония при взаимодействии их оксидов с углеродом в низкотемпературной плазме // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. Т. 18. № 9. С. 1521–1524.
76. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics // *Journal of Materials Science*. 2009. Vol. 44. P. 1159–1171.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3249-6>
77. Kasimuthumaniyan S., Singh S.K., Jayasankar K., Mohanta K., Mandal A. An alternate approach to synthesize TiC powder through
61. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Hu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process. *Inorganic Chemistry*. 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2440–2447.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
62. Wang L., Li Q., Zhu Y., Qian Y. Magnesium-assisted formation of metal carbides and nitrides from metal oxides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 31, pp. 288–292. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.009>
63. Aleksandrovskii S.V., Sizyakov V.M., Geilikman M.B., Gaidamako I.M. Some characteristics of the production of carbidized titanium by thermal reduction of titanium and carbon chlorides with magnesium. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1998, vol. 71, no. 11, pp. 1881–1884.
64. Dyjak S., Norek M., Polanski M., Cudzilo S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 38, pp. 87–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.01.004>
65. Kudaka K., Iizumi K., Iizumi H., Sasaki T. Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement. *Journal of Materials Science Letters*. 2001, vol. 20, pp. 1619–1622.
<https://doi.org/10.1023/A:1017906012176>
66. Alymov M.I., Shustov V.S., Kasimov A.V., Zhigunov V.V., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A. Specific features of the densification of hydroxyapatite nanopowders upon pressing. *Nanotechnologies in Russia*. 2011, vol. 6, no. 5, pp. 353–356.
<https://doi.org/10.1134/S1995078011030025>
67. Wang L., Li Q., Mei T., Shi L., Zhu Y., Qian Y. A thermal reduction route to nanocrystalline transition metal carbides from waste polytetrafluoroethylene and metal oxides. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, vol. 137, no. 1, pp. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.008>
68. Rosin I.V., Tomina L.D. *General and Inorganic Chemistry. Modern Course*. Moscow: Yurait, 2012, 1338 p. (In Russ.).
69. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev S.B. *Interaction of Metal Oxides with Carbon*. Moscow: Metallurgiya, 1976, 360 p. (In Russ.).
70. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. Interaction of refractory metal oxides with carbon. *Russian Chemical Reviews*. 1988, vol. 57, no. 9, pp. 810–823.
<https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003392>
71. *Physicochemical Properties of Oxides. Reference book*. Samsonov G.V. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 472 p. (In Russ.).
72. Lyubimov V.D., Timoshchuk T.A., Kalacheva M.V. On mechanism of titanium carbide formation during carbothermal reduction of titanium dioxide. *Metally*. 1992, no. 3, pp. 16–21. (In Russ.).
73. Stolle S., Gruner W., Pitschke W., Berger L.-M., Wetzig K. Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000, vol. 18, no. 1, pp. 61–72.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00018-4)
74. Gruner W., Stolle S., Wetzig K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000, vol. 18, no. 2–3, pp. 137–145.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00013-5)
75. Moiseev G.K., Popov S.K., Ovchinnikov L.A., Vatolin N.A. Formation of titanium and zirconium carbides during the interaction of their oxides with carbon in low-temperature plasma. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1982, vol. 18, no. 9, pp. 1521–1524. (In Russ.).
76. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 2009, vol. 44, pp. 1159–1171.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3249-6>
77. Kasimuthumaniyan S., Singh S.K., Jayasankar K., Mohanta K., Mandal A. An alternate approach to synthesize TiC powder through

- thermal plasma processing of titania rich slag // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 16. P. 18004–18011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.169>
78. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 194. P. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
79. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Антонова Е.В., Шинкарев В.В., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Разумаков А.А., Головин Д.Д., Нецкина О.В. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода // *Перспективные материалы*. 2014. № 2. С. 1–6.
80. Крутский Ю.Л., Ложкина Е.А., Максимовский Е.А., Балаганский И.А., Попов М.В., Нецкина О.В., Тюрин А.Г., Квашина Т.С. Применение нановолокнистого углерода для получения высокодисперсного карбида титана // *Научный вестник НГТУ*. 2017. Т. 69. № 4. С. 179–191.
81. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // *Carbon*. 1999. Vol. 37. No. 8. P. 1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
82. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001. Vol. 26. No. 11. P. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
83. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. Москва: ЛКИ, 2008. 480 с.
84. Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 2. P. 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00190-3)
85. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 79. No. 1–2. P. 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.009>
86. Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 41. P. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010>
87. Chen X., Fan J., Lu Q. Synthesis and characterization of TiC nanopowders via sol-gel and subsequent carbothermal reduction process // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. Vol. 262. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.006>
88. Ostrovski O., Guangqing Z. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006. Vol. 52. No. 1. P. 300–310. <https://doi.org/10.1002/aic.10628>
89. Панфилов С.А., Резвых В.Ф., Цветков Ю.В., Кальков А.А., Хайдаров В.В. Влияние геометрических и расходных параметров на процесс плазмохимического синтеза TiC при переработке тетрахлорида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1979. № 5. С. 21–27.
90. Резвых В.Ф., Панфилов С.А., Хайдаров В.В., Цветков Ю.В. Влияние условий ввода сырья на процесс синтеза карбида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1983. № 2. С. 58–61.
91. Ибрагимов А.Т., Каламазов Р.И., Цветков Ю.В. Физико-химические свойства высокодисперсного карбида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 1985. № 5. С. 84–89.
92. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Галевский Г.В., Крушенко Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. 344 с.
93. Amaral P.M., Fernandes J.C., Rosa L.G., Martínez D., Rodríguez J., Shohoji N. Carbide formation of Va-group metals (V, Nb and Ta) thermal plasma processing of titania rich slag. *Ceramics International*. 2016. vol. 42, no. 16, pp. 18004–18011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.169>
78. Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J. Additive-assisted synthesis of boride, carbide and nitride micro/nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, pp. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
79. Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Shinkarev V.V., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Razumakov A.A., Golovin D.D., Netskina O.V. Synthesis of highly dispersed titanium carbide powder using nanofiber carbon. *Perspektivnyye materialy*. 2014, no. 2, pp. 1–6. (In Russ.).
80. Krutskii Yu.L., Lozhkina E.A., Maksimovskii E.A., Balaganskii I.A., Popov M.V., Netskina O.V., Tyurin A.G., Kvashina T.S. The use of nanofibrous carbon to obtain highly dispersed titanium carbide. *Scientific Bulletin of NSTU*. 2017, vol. 69, no. 4, pp. 179–191. (In Russ.).
81. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 8, pp. 1239–1246. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
82. Blott S.J., Pye K. Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*. 2001, vol. 26, no. 11, pp. 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
83. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Thermodynamics of Oxides Evaporation*. Moscow: LKI, 2008, 480 p. (In Russ.).
84. Preiss H., Berger L.-M., Schultze D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, no. 2, pp. 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00190-3)
85. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, vol. 79, no. 1–2, pp. 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.009>
86. Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide nanopowders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 41, pp. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.010>
87. Chen X., Fan J., Lu Q. Synthesis and characterization of TiC nanopowders via sol-gel and subsequent carbothermal reduction process. *Journal of Solid State Chemistry*. 2018, vol. 262, pp. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.006>
88. Ostrovski O., Guangqing Z. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006, vol. 52, no. 1, pp. 300–310. <https://doi.org/10.1002/aic.10628>
89. Panfilov S.A., Rezvykh V.F., Tsvetkov Yu.V., Kal'kov A.A., Khaidarov V.V. Influence of geometric and consumption parameters on TiC plasma-chemical synthesis during titanium tetrachloride processing. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1979, no. 5, pp. 21–27. (In Russ.).
90. Rezvykh V.F., Panfilov S.A., Khaidarov V.V., Tsvetkov Yu.V. Influence of raw material input conditions on titanium carbide synthesis process. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1983, no. 2, pp. 58–61. (In Russ.).
91. Ibragimov A.T., Kalamazov R.I., Tsvetkov Yu.V. Physicochemical properties of highly dispersed titanium carbide. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1985, no. 5, pp. 84–89. (In Russ.).
92. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F., Galevskii G.V., Krushenko G.G., Borisov V.T. *Plasma-Chemical Synthesis of Ultrafine Powders and Their Application for Modification of Metals and Alloys*. Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAS, 1995, 344 p. (In Russ.).
93. Amaral P.M., Fernandes J.C., Rosa L.G., Martínez D., Rodríguez J., Shohoji N. Carbide formation of Va-group metals (V, Nb and Ta)

- in a solar furnace // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. Vol. 18. No. 1. P. 47–53.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00014-7)
94. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 392. No. 1–2. P. 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.018>
95. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Chami A. Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical combustion method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 51. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2015.02.008>
96. Hossein-Zadeh M., Razavi M., Safa M., Abdollahi A., Mirzaee O. Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nanoscale during mechanical alloying // *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2016. Vol. 28. No. 2. P. 207–212.
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.010>
97. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC) // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. No. 11. P. 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.033>
98. Chen Y., Zhang H., Ye H., Ma J. A simple and novel route to synthesize nano-vanadium carbide using magnesium powders, vanadium pentoxide and different carbon source // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. Vol. 29. No. 4. P. 528–531. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.03.004>
99. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide – V₈C₇ phase // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 36. P. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2012.07.009>
100. Li C., Yang X.G., Yang B.J., Qian Y.T. A chemical co-reduction route to synthesize nanocrystalline vanadium carbides // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. No. 1. P. 320–322.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00655.x>
101. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O. Synthesis and characterization of V₈C₇ nanocrystalline powder by heating milled mixture of V₂O₅, C and Ca via mechanochemical activation // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25. No. 3. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.017>
102. Шумилова Р.Г., Косолапова Т.Я. Полупромышленное получение карбида ванадия // *Порошковая металлургия*. 1968. № 11. С. 83–88.
103. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor // *Vacuum*. 2008. Vol. 82. No. 8. P. 852–855.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.12.006>
104. Dai L.Y., Lin S.F., Chen J.F., Zeng M.Q., Zhu M. A new method of synthesizing ultrafine vanadium carbide by dielectric barrier discharge plasma assisted milling // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 30. No. 1. P. 48–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.07.002>
105. Крутский Ю.Л., Тюрин А.Г., Попов М.В., Максимовский Е.А., Нещкина О.В. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC_{0.88}) с использованием нановолокнистого углерода // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 4. С. 260–267.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267>
106. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. Vol. 19. No. 2. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00191-5)
107. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Tang W.H. Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. No. 8. P. 1671–1677. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.013>
108. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Route to transition metal carbide nanoparticles through cyanamide and metal oxides // *Materials Research Bulletin*. 2008. Vol. 43. No. 12. P. 3621–3626.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.016>
109. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Cao L.Z., Li P.G., Tang W.H. Syntheses of metal nitrides, metal carbides and rare-earth metal dioxymonocarbodiimides from metal oxides and dicyandiamide // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000. vol. 18, no. 1, pp. 47–53.
[https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00014-7)
94. Zhang B., Li Z.Q. Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, vol. 392, no. 1–2, pp. 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.018>
95. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Chami A. Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical combustion method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015, vol. 51, pp. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2015.02.008>
96. Hossein-Zadeh M., Razavi M., Safa M., Abdollahi A., Mirzaee O. Synthesis and structural evolution of vanadium carbide in nanoscale during mechanical alloying. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. 2016, vol. 28, no. 2, pp. 207–212.
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.03.010>
97. Ma J., Wu M., Du Y., Chen S., Ye J., Jin L. Low temperature synthesis of vanadium carbide (VC). *Materials Letters*. 2009, vol. 63, no. 11, pp. 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.033>
98. Chen Y., Zhang H., Ye H., Ma J. A simple and novel route to synthesize nano-vanadium carbide using magnesium powders, vanadium pentoxide and different carbon source. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, vol. 29, no. 4, pp. 528–531. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.03.004>
99. Mahajan M., Singh K., Pandey O.P. Single step synthesis of nano vanadium carbide – V₈C₇ phase. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013, vol. 36, pp. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2012.07.009>
100. Li C., Yang X.G., Yang B.J., Qian Y.T. A chemical co-reduction route to synthesize nanocrystalline vanadium carbides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, vol. 89, no. 1, pp. 320–322.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00655.x>
101. Hossein-Zadeh M., Mirzaee O. Synthesis and characterization of V₈C₇ nanocrystalline powder by heating milled mixture of V₂O₅, C and Ca via mechanochemical activation. *Advanced Powder Technology*. 2014, vol. 25, no. 3, pp. 978–982.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.01.017>
102. Shumilova R.G., Kosolapova T.Ya. Semi-industrial production of vanadium carbide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1968, no. 11, pp. 83–88. (In Russ.)
103. Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M. Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor. *Vacuum*. 2008, vol. 82, no. 8, pp. 852–855.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.12.006>
104. Dai L.Y., Lin S.F., Chen J.F., Zeng M.Q., Zhu M. A new method of synthesizing ultrafine vanadium carbide by dielectric barrier discharge plasma assisted milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012, vol. 30, no. 1, pp. 48–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.07.002>
105. Krutskii Yu.L., Tyurin A.G., Popov M.V., Maksimovskii E.A., Netskina O.V. Synthesis of finely dispersed vanadium carbide (VC_{0.88}) using nanofibrous carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 4, pp. 260–267.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-260-267>
106. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999, vol. 19, no. 2, pp. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00191-5)
107. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Tang W.H. Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, vol. 28, no. 8, pp. 1671–1677. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.013>
108. Li P.G., Lei M., Tang W.H. Route to transition metal carbide nanoparticles through cyanamide and metal oxides. *Materials Research Bulletin*. 2008, vol. 43, no. 12, pp. 3621–3626.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.01.016>
109. Lei M., Zhao H.Z., Yang H., Song B., Cao L.Z., Li P.G., Tang W.H. Syntheses of metal nitrides, metal carbides and rare-earth metal dioxymonocarbodiimides from metal oxides and dicyandiamide

- Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 460. No. 1–2. P. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.076>
110. Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R. In situ synthesis of V_8C_7 nanopowders from a new precursor // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. Vol. 31. P. 138–140. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.003>
 111. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Yin G., Huang Z., Liao X., Liang X. Synthesis and characterization of vanadium carbide nanoparticles by thermal refluxing-derived precursors // Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. P. 3693–3697. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5123-y>
 112. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Астахов А.Г. Получение нанопорошков и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7–14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>
 - amide. Journal of Alloys and Compounds. 2008, vol. 460, no. 1–2, pp. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.076>
 110. Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R. In situ synthesis of V_8C_7 nanopowders from a new precursor. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012, vol. 31, pp. 138–140. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2011.10.003>
 111. Liu F., Yao Y., Zhang H., Kang Y., Yin G., Huang Z., Liao X., Liang X. Synthesis and characterization of vanadium carbide nanoparticles by thermal refluxing-derived precursors. Journal of Materials Science. 2011, vol. 46, pp. 3693–3697. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5123-y>
 112. Isaeva N.V., Blagoveshchenskii Yu.V., Blagoveshchenskaya N.V., Mel'nik Yu.I., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G. Production of carbide and hard-alloy mixture nanopowders with low-temperature plasma. Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2013, no. 3, pp. 7–14. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-4724-3371
E-mail: gudymatan@mail.ru

Иванна Денисовна Кучумова, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет; младший научный сотрудник лаборатории моделирования гетерофазных материалов, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
ORCID: 0000-0003-0459-9180
E-mail: ivannakz@mail.ru

Роман Рафаэлович Хабиров, магистрант кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: surlyrockfox@rambler.ru

Кристина Александровна Антропова, студент кафедры материаловедения в машиностроении, Новосибирский государственный технический университет
E-mail: akrist2017@gmail.com

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

Tat'yana S. Gudyma, Postgraduate of the Chair "Chemistry and Chemical Technology", Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-4724-3371
E-mail: gudymatan@mail.ru

Ivanna D. Kuchumova, Postgraduate of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University; Junior Researcher of the Laboratory of Heterophase Materials Modeling, Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-0459-9180
E-mail: ivannakz@mail.ru

Roman R. Khabirov, MA Student of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University
E-mail: surlyrockfox@rambler.ru

Kristina A. Antropova, Student of the Chair "Materials Science in Mechanical Engineering", Novosibirsk State Technical University
E-mail: akrist2017@gmail.com

ВКЛАД АВТОРОВ

Ю. Л. Крутский – работа с текстом статьи.
Т. С. Гудыма – анализ и обобщение данных по свойствам, областям применения и методам получения карбида титана.
И. Д. Кучумова – анализ и обобщение данных по свойствам, областям применения и методам получения карбида ванадия.

Р. Р. Хабиров – поиск литературы по свойствам, областям применения и методам получения карбида титана, перевод англоязычных статей.
К. А. Антропова – поиск литературы по свойствам, областям применения и методам получения карбида ванадия, перевод англоязычных статей.

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Yu. L. Krutskii – writing and revising the text.
T. S. Gudyma – analysis and generalization of the data on properties, areas of application and methods for producing titanium carbide.
I. D. Kuchumova – analysis and generalization of the data on properties, areas of application and methods for obtaining vanadium carbide.
R. R. Khabirov – search of the literature data on properties, areas of application and methods for producing titanium carbide, translation of articles in English.
K. A. Antropova – literature search by properties, areas of application and methods for obtaining vanadium carbide, translation of articles in English.

Поступила в редакцию 16.03.2021
После доработки 20.07.2021
Принята к публикации 22.12.2021

Received 16.03.2021
Revised 20.07.2021
Accepted 22.12.2021



Оригинальная статья

УДК 669.04:544

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-323-332

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2306>



ЛИТАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДУПЛЕКСНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

А. И. Житенев, А. С. Федоров, П. В. Ковалев,
Д. А. Стрекаловская, А. А. Альхименко

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

Аннотация. В настоящее время в машиностроении все большее применение находят дуплексные нержавеющие стали, в которых аустенит и феррит находятся в примерно равных долях. При получении литых изделий из этих сталей в отливках формируется химическая и структурная неоднородность, для устранения которой проводят термическую обработку. На практике в рамках одного класса или даже одной марки стали химический состав и, как следствие, соотношение фаз могут варьироваться в широком диапазоне, не достигая своих оптимальных значений. В работе исследовано влияние химического состава и условий кристаллизации на структуру и свойства литых дуплексных нержавеющих сталей и разработаны термодинамические критерии для выбора литейных сплавов, учитывающие температуру начала полиморфного превращения δ -феррита в аустенит и среднюю равновесную скорость этого превращения. Установлено, что в изученных сталях с 21 – 26 % хрома кристаллизация протекает с образованием дендритов δ -феррита, а аустенит образуется в твердом металле по местам бывших междендритных пространств. Показано, что при скоростях охлаждения, существующих при получении, например, корпусов центробежных насосов или других изделий близкого размера, превращение δ -феррита в аустенит практически подавляется при достижении температуры 1180 – 1200 °С. На основе этого можно разработать составы дуплексных нержавеющих сталей, позволяющие получить требуемое соотношение аустенита и феррита без дополнительной термической обработки. Изучена эволюция структуры при термической обработке при температурах 1050 – 1250 °С и показано, как выбирая оптимальную температуру отжига и закалки в зависимости от реального химического состава стали, можно добиться приемлемого уровня потенциала питтингообразования с меньшим легированием. И наоборот, неоптимальная термообработка высоколегированного сплава приводит к катастрофическому снижению коррозионной стойкости. В рассмотренных сталях оптимальные свойства достигаются уже при 70 % δ -феррита.

Ключевые слова: дуплексная нержавеющая сталь, термодинамическое моделирование, микроструктура, литая структура, критерии выбора сплавов, потенциал питтингообразования, твердость

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075–15–2020–934 от 17.11.2020).

Для цитирования: Житенев А.И., Федоров А.С., Ковалев П.В., Стрекаловская Д.А., Альхименко А.А. Литая структура и свойства дуплексных нержавеющих сталей // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 323–332.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-323-332>

Original article

CAST STRUCTURE AND PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEELS

A. I. Zhitenev, A. S. Fedorov, P. V. Kovalev,
D. A. Strekalovskaya, A. A. Al'khimenko

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (29 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation)

Abstract. Currently, duplex stainless steels are increasingly used in industry. Austenite and ferrite in these steels are in approximately equal proportions. During manufacture of cast products from these steels, a chemical and structural heterogeneity is formed in the castings, for the elimination of which heat treatment is carried out. In practice, within the framework of one class or even one steel grade, the chemical composition and, as a consequence, the phase ratio can vary over a wide range without reaching their optimal values. In this paper, the authors investigated the influence of chemical composition and solidification conditions on the structure and properties of cast duplex stainless steels and developed thermodynamic criteria for the selection of casting alloys, taking into account the temperature of beginning of the polymorphic transformation of δ -ferrite into austenite and the average equilibrium rate of this transformation. It was found that in the studied steels with 21 – 26 % of chromium, crystallization proceeds with the formation of δ -ferrite dendrites, and austenite is formed in the solid metal at the places of the former interdendrite spaces. It is shown that at cooling rates, which are realized in practice when obtaining, for example, casings of centrifugal pumps or other products of a similar size, the transformation of

δ -ferrite into austenite is practically suppressed when the temperature reaches 1180 – 1200 °C. On the basis of this, a criterion for the development of compositions with the required phase ratio without heat treatment was proposed. The evolution of the structure during heat treatment at temperatures of 1050 – 1250 °C was studied and it is shown how by choosing the optimal temperature of annealing and quenching, depending on the actual chemical composition of steel, it is possible to achieve an acceptable level of pitting potential in steel with a lower alloying, and vice versa, non-optimal heat treatment of a high-doped alloy leads to a catastrophic decrease in corrosion resistance. It is shown that in the steels under consideration optimal properties are achieved at 70 % of δ -ferrite.

Keywords: duplex stainless steel, thermodynamic modeling, microstructure, cast structure, alloy selection criteria, pitting potential, hardness

Funding: The work was supported by the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075–15–2020–934 dated 17.11. 2020).

For citation: Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Kovalev P.V., Strekalovskaya D.A., Al'khimenko A.A. Cast structure and properties of duplex stainless steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 323–332. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-323-332>

ВВЕДЕНИЕ

В различных отраслях промышленности в настоящее время широко используют литые дуплексные нержавеющие стали (ДНС) [1 – 4]. В них может содержаться от 40 до 60 % аустенита в ферритной матрице [1], что позволяет достичь высоких коррозионных и механических свойств. При получении из ДНС литых изделий в разных сечениях массивных отливок структура формируется в соответствии с локальными условиями охлаждения [5 – 7], что приводит к химической и структурной неоднородности, предопределяющей неоднородность свойств. Последующий изотермический отжиг с закалкой с температур 1000 – 1250 °C [1 – 3] позволяет частично устранить эту неоднородность, растворить избыточные фазы, сформировавшиеся при охлаждении отливки [8 – 11], и получить требуемое соотношение аустенита и феррита [1 – 4, 12 – 13]. Однако на практике в рамках одного класса или даже одной марки стали химический состав и, как следствие, соотношение фаз могут варьироваться в широком диапазоне, не достигая своих оптимальных значений [14 – 16]. Поэтому одинаково термообработывая разные ДНС или даже крупные отливки, можно как улучшить, так и ухудшить свойства.

Для выбора оптимальной температуры термической обработки используют термодинамическое моделирование. Ранее [15, 16] были предложены термодинамические критерии для выбора составов деформируемых ДНС, основанные на определении температуры, при которой аустенит и феррит находятся в равном количестве, а также температур начала образования неже-

лательных сигма-фазы и нитрида хрома. Для анализа поведения литого металла требуются дополнительные критерии, так или иначе учитывающие формирование литой структуры при затвердевании и последующем охлаждении отливки.

Поэтому целью настоящей работы являлось создание критериев выбора литых ДНС на основе термодинамического моделирования, а также исследование влияния химического состава и технологии выплавки и разлива на структуру и свойства литых ДНС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы образцы литых дуплексных нержавеющих сталей с содержанием хрома 21, 23 и 26 % при прочих равных условиях (табл. 1).

Выплавку опытных сталей проводили в открытой индукционной печи [15]. Исходными материалами служила высокочистая электротехническая сталь, металлические хром, никель и марганец, ферромолибден, феррокремний, феррониобий, феррованадий, ферротитан и алюминий. В тигле расплавляли шихтовые материалы, присаживали микролегирующие добавки и раскислители, после чего разливали сталь при температуре 1485 °C в медный кокиль сечением 40 мм и высотой 100 мм. Химический состав опытных плавок определяли с помощью оптико-эмиссионного искрового спектрометра. Из полученных слитков отбирали образцы, которые затем исследовали в литом состоянии и после различных термообработок.

Содержание фаз в опытных сталях определяли с помощью оптического микроскопа Reichert-Jung MeF3A,

Таблица 1

Химический состав опытных сталей, % (по массе)*

Table 1. Chemical composition of the investigated steels, mass. %*

Номер стали	C	Si	Mn	Ni	Mo	N	Cu	Ti + Nb + V	Cr
1	0,02	0,6	1,6	6	0,50	0,04	0,17	0,06	21
2									23
3									26

* Содержание серы и фосфора во всех плавках не превышало 0,01 %.

оснащенного анализатором изображений Thixomet Pro. Для этого образцы из слитков запрессовывали в фенольную смолу, шлифовали и полировали, а затем травили реактивом Бераха для выявления микроструктуры [17, 18]. При таком травлении феррит окрашивается практически в черный цвет, а аустенит остается светлым, и уровня контрастности в градациях серого достаточно для анализа изображения и определения объемной доли фаз по стандарту ASTM E1245.

Определение локального химического состава в отдельных фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra, оснащенного энергодисперсионным спектрометром. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования для интерпретации структуры осуществляли с помощью программного комплекса ThermoCalc, оснащенного базой данных TCFe [19].

Для литых и термообработанных опытных сталей определяли потенциал питтингообразования $E_{\text{пит}}$ в соответствии со стандартом ISO 17475:2005 по методике, описанной в работе [20]. Использовали открытую ячейку, управляемую с помощью потенциостата VersaSTAT Princeton Applied Research. Испытания проводили при комнатной температуре в 5 %-ном растворе NaCl, дополнительно подкисленном уксусной кислотой до значения водородного показателя 3. При исследовании образец выдерживали в ячейке 55 мин для достижения равновесного потенциала коррозии. Затем осуществляли поляризацию в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов от –250 до 700 мВ относительно потенциала коррозии со скоростью развертки 0,16 мВ/с и получали поляризационную кривую, по которой затем определяли потенциал питтингообразования.

Механические свойства опытных сталей оценивали по значениям макротвердости, измеренной с помощью твердомера Zwick/Roel ZHU 8187.5 по методу Виккерса с нагрузкой 10 кг и выдержкой 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Термодинамическое моделирование

Химический состав предопределяет термодинамическую возможность того или иного фазового превращения. Согласно результатам термодинамического моделирования, все изученные стали кристаллизуются с образованием дендритов δ -феррита (рис. 1), который затем претерпевает полиморфное превращение в аустенит в твердом состоянии. Рассмотрим критические температурные точки, выбранные ранее для процессов прокатки иковки [15, 16]:

- $T_{50/50}^{\delta/\gamma}$ – температура, при которой аустенит и феррит находятся в равных долях;
- $T_{\text{Cr}_2\text{N}}^0$, T_{σ}^0 – температуры начала образования нитрида хрома и sigma-фазы соответственно. Эти фазы образуются в ДНС лишь при достаточных изотермических

выдержках, поэтому в настоящей работе их не рассматриваем.

Данные критерии могут быть применены и к литым ДНС, но кроме них следует учесть дополнительные [21]:

- $T_{\delta/\gamma}$ – температура, при которой начинается полиморфное превращение первичного δ -феррита в аустенит;
- $\Delta\delta/\Delta T$ – равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит, %/°C. Ее значение рассчитывается как отношение изменения количества δ -феррита в интервале $T_{\delta/\gamma} - T_{\text{крит}}$ к величине этого интервала. Здесь $T_{\text{крит}}$ – температура, определяемая эмпирически, ниже которой при реализуемых в реальных процессах скоростях охлаждения гарантировано не происходят фазовые превращения из-за подавления диффузии. Для аустенитных и дуплексных сталей $T_{\text{крит}}$ разными авторами принимается обычно 900 °C [15, 16, 21, 22].

Опытные стали отличаются только содержанием хрома, изменяющимся от 21 % в стали 1 до 26 % в стали 3 (см. табл. 1), поэтому закономерно меняется поведение δ -феррита при кристаллизации и последующем охлаждении: снижается температура $T_{\delta/\gamma}$ и замедляется равновесная средняя скорость его превращения в аустенит $\Delta\delta/\Delta T$.

В стали 1 с содержанием хрома 21 % (см. рис. 1) максимальное содержание δ -феррита (100 %) достигается при температуре солидус 1417 °C, которая в данной стали совпадает с температурой $T_{\delta/\gamma}$. После этого в твердом металле происходит полиморфное превращение с равновесной средней скоростью 0,17 %/°C, доля δ -феррита интенсивно снижается, и уже при температуре 1250 °C достигается равное количество аус-

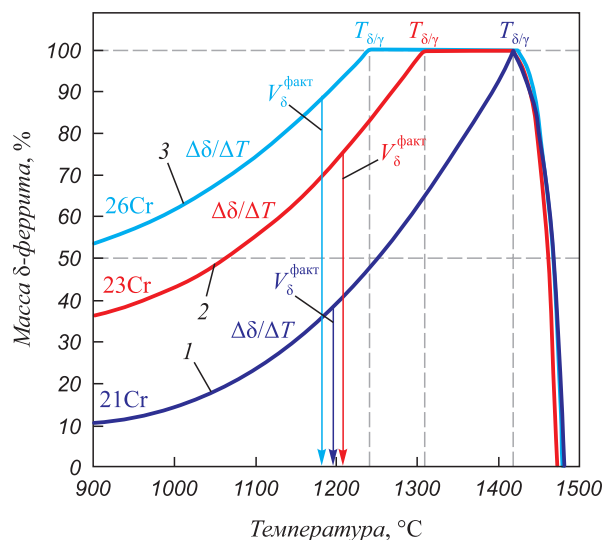


Рис. 1. Поведение δ -феррита в опытных сталях с разным содержанием хрома: 1 – сталь 1; 2 – сталь 2; 3 – сталь 3

Fig. 1. Behavior of δ -ferrite in the studied steels with different chromium content: 1 – steel 1; 2 – steel 2; 3 – steel 3

тениста и феррита. В стали 2 (см. рис. 1) существует фазовая область ниже температуры солидус, в которой δ -феррит стабилен, поэтому температура $T_{\delta/\gamma}$ ниже, чем в стали 1, и составляет 1310 °С. Равновесная средняя скорость превращения в этой стали ниже, чем в стали 1, и составляет 0,16 %/°С. Равное содержание аустенита и феррита достигается при температуре 1060 °С. В стали 3 с наибольшим содержанием хрома 26 % (см. рис. 1) самая низкая температура $T_{\delta/\gamma}$ (1240 °С) и самая низкая равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит, равная 0,14 %/°С. Из-за этого в стали 3 в рассматриваемом интервале 900 – 1250 °С, в котором технологически возможно провести термическую обработку, нет температуры $T_{50/\gamma}^{\delta/\gamma}$.

Микроструктура опытных ДНС

в литом состоянии

Термодинамическое моделирование позволяет спрогнозировать поведение фаз в стали при достижении в каждый момент времени равновесия. В реальных отливках наблюдаются отклонения от этого состояния, учесть которые можно, лишь анализируя объемную долю и морфологию фазовых составляющих в образцах, отобранных от опытных слитков (рис. 2).

С увеличением в сталях содержания хрома количество δ -феррита V_{δ} в литом состоянии увеличивается. В стали 1 (рис. 2, а) содержание хрома самое низкое и поэтому в литом состоянии самое низкое количество δ -феррита (38 %). Этот результат предопределен термодинамической кривой на рис. 1 и значениями термодинамических критериев – в этой стали самая высокая температура $T_{\delta/\gamma}$ и самая высокая равновесная средняя скорость превращения δ -феррита в аустенит. В стали 2 с большим содержанием хрома (23 %) в литом состоянии найдено 75 % δ -феррита, так как в ней значительно ниже $T_{\delta/\gamma}$ и ниже скорость превращения δ -феррита

(рис. 2, б). В стали 3 с наибольшим содержанием хрома (26 %) $T_{\delta/\gamma}$ и скорость превращения самые низкие, поэтому в литом состоянии содержание δ -феррита самое высокое и составляет 89 % (рис. 2, в). Для всех трех сталей на рис. 1 отмечены температуры, при которых содержание в них δ -феррита ($V_{\delta}^{\text{факт}}$) такое же, что найдено в слитках. Температуры составляют 1199, 1203 и 1183 °С для сталей 1, 2 и 3 соответственно. Для заданных условий охлаждения, определенных формой и материалом используемых изложниц, этот температурный диапазон можно использовать для разработки химических составов новых ДНС с регламентированным соотношением фазовых составляющих, получаемых после охлаждения отливки без дополнительной термической обработки.

От стали к стали, кроме количества δ -феррита в твердом металле, изменяется и его морфология (см. рис. 2). В стали 1 часть феррита найдена в виде массивных остроугольных областей (рис. 2, а), не успевших превратиться в аустенит при быстром охлаждении отливки. Примыкающие к этим массивным участкам области заполнены мелкими зёрнами аустенита. По-видимому, полиморфное превращение протекает в первую очередь в междендритных пространствах, где повышено содержание элементов, стабилизирующих аустенит [6], а в остовах дендритов, бедных аустенит-стабилизаторами, сохраняются крупные зёрна переохлажденного метастабильного δ -феррита. Это подтверждает и то, что химический состав δ -феррита разной морфологии отличается (табл. 2). Внутри грубых зёрен δ -феррита, расположенных по осям дендритов, концентрация хрома составляет 22,3 %, молибдена – 0,6 %, никеля – 5,7 %. В зёрнах δ -феррита, внутри которых образован аустенит, содержание хрома и молибдена выше, 24,6 и 1,0 % соответственно, а никеля меньше – 4,6 %. В аустените хрома и молибдена меньше (21,2 и 0,7 %),

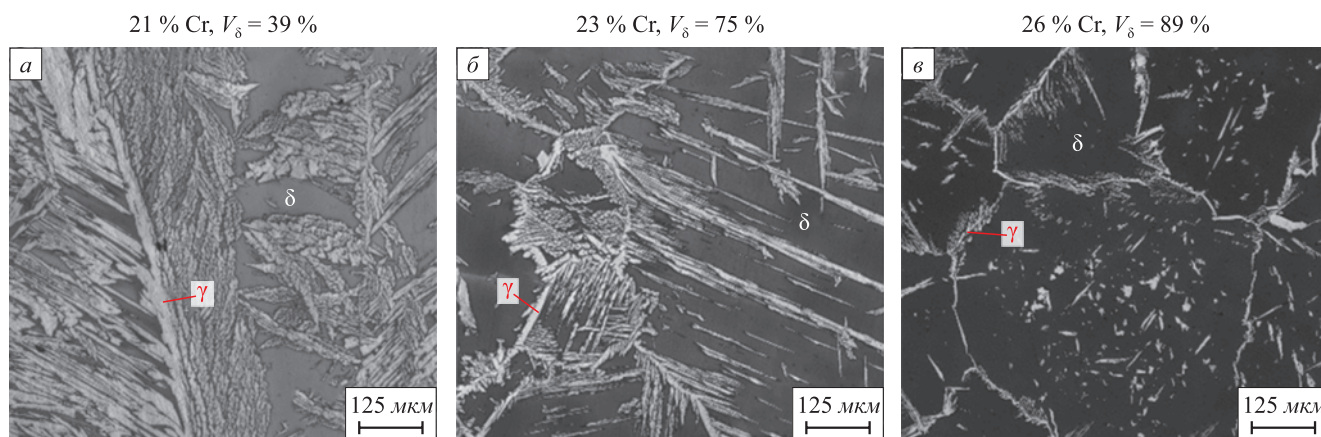


Рис. 2. Микроструктура опытных сталей в литом состоянии (темный – феррит, светлый – аустенит): а – сталь 1; б – сталь 2; в – сталь 3

Fig. 2. As-cast microstructure of the studied steels (dark ferrite and light austenite): а – steel 1; б – steel 2; в – steel 3

Таблица 2

**Химический состав фаз, расположенных
в осях дендритов и межосных промежутках**

*Table 2. Chemical composition of phases defined
in the arms of dendrites and between them*

Положение в литой структуре	Фаза	Концентрация элемента, % (по массе)		
		Cr _{фаз}	Ni _{фаз}	Mo _{фаз}
Сталь 1				
Ось дендрита	δ	22,3	5,7	0,60
Межосный промежуток	δ	24,6	4,6	1,00
	γ	21,2	6,5	0,70
Сталь 2				
Ось дендрита	δ	24,2	6,5	2,00
Межосный промежуток	δ	24,9	6,2	1,75
	γ	23,7	6,8	0,72
Сталь 3				
Н/д	δ	26,7	6,7	2,30
	γ	26,8	6,5	1,00

а никеля больше – 6,5 %. Химический состав крупных зерен δ-феррита соответствует более высокотемпературному δ-ферриту [23 – 25].

Из-за высоких скоростей охлаждения отливки в медном кокиле, где на краю слитка скорость охлаждения может достичь 100 – 500 °C/с, а в его центре 10 – 50 C°/с [21], превращение δ-феррита в аустенит подавлено и сохраняется много переохлажденного δ-феррита, который может превращаться в так называемый Видманштеттов аустенит [5, 6], также найденный в образце. Аналогичные условия кристаллизации в промышленности возможны при получении тонкостенных отливок, например, некоторых элементов корпусов центробежных насосов.

В стали 2, как и в стали 1 (рис. 2, б), есть как мелкие зерна аустенита, так и Видманштеттов аустенит, образующийся параллельно дендритным осям первого порядка вдоль направления преимущественного теплоотвода. В этой стали температура начала полиморфного превращения ниже, следовательно больше время существования δ-феррита при высокой температуре. Поэтому из-за диффузии разница концентраций элементов в δ-феррите, локализованном в разных участках литой структуры, менее выражена, чем в стали 1. Так, в δ-феррите, расположенном в осях дендритов, содержится 24,2 % Cr, 6,5 % Ni и 2 % Mo. В феррите, оставшемся в междендритных пространствах, хрома несколько больше (24,9 %), немного меньше никеля и молибдена (6,2 и 1,75 %). В аустените закономерно меньше хрома и молибдена (23,7 и 0,72 %) и больше никеля (6,8 %).

В стали 3 температура начала полиморфного превращения и его скорость еще ниже (см. рис. 1), поэтому успевают начаться процессы грануляции, сопровождаемые миграцией границ [26], увеличением размера зерен и выравниванием химического состава по сечению ферритных зерен [13]. Поэтому в этой стали практически невозможно сопоставить действительную структуру с дендритной. Содержание хрома и никеля в δ-феррите одинаково и составляет 26,7 – 26,8 и 6,7 – 6,5 % соответственно. Однако в феррите содержание молибдена значительно выше и достигает 2,3 % против 1 % в аустените. Аустенит расположен по границам литых зерен в виде Видманштеттова аустенита, образующегося на готовых границах раздела фаз. С другой стороны, в переохлажденном относительно температуры начала образования аустенита δ-феррите, пересыщенном аустенит-стабилизирующим элементами, возможно образование аустенита не только на границах зерен, но и внутри в виде отдельных островков [25].

**Эволюция микроструктуры
при термической обработке**

Проследим, как эволюционирует литая структура опытных ДНС при отжигах с закалкой в диапазоне температур 1050 – 1250 °C с шагом в 50 °C. Поскольку изменения в структуре этих сталей с повышением температуры происходят монотонно (см. рис. 1), рассмотрим детально три температуры: 1050, 1150 и 1250 °C (рис. 3). При последующем анализе влияния термической обработки на коррозионные и механические свойства изучаемых ДНС включим в обсуждение и промежуточные температуры.

При нагреве стали 1 до температуры 1050 °C переохлажденный δ-феррит, расположенный на местах дендритных осей, и найденный в литом металле в виде грубых остроугольных областей (рис. 2, а), быстро превращается в аустенит с образованием протяженных зерен (рис. 3, а). В соседних областях аустенит, образовавшийся при охлаждении отливки в междендритных пространствах, укрупняется и округляется по механизму Оствальдовского созревания [27], а Видманштеттов аустенит дробится на отдельные зерна, форма которых сглаживается. Из-за малой скорости диффузии при этой температуре [28] за время лабораторной изотермической выдержки (60 мин) прогнозируемого снижения доли δ-феррита не происходит, и его количество сохраняется на уровне 39 %. При повышении температуры нагрева стали 1 до 1150 °C (рис. 3, б) скорость диффузии возрастает, поэтому доля δ-феррита повышается в соответствии с термодинамической кривой (см. рис. 1) до 48 %. Размеры зерен аустенита продолжают увеличиваться, а их форма все более сглаживается. Дальнейшее увеличение температуры отжига для стали 1 до 1250 °C приводит к еще большему огрублению структуры и повышению доли δ-феррита до 57 % (рис. 3, в).

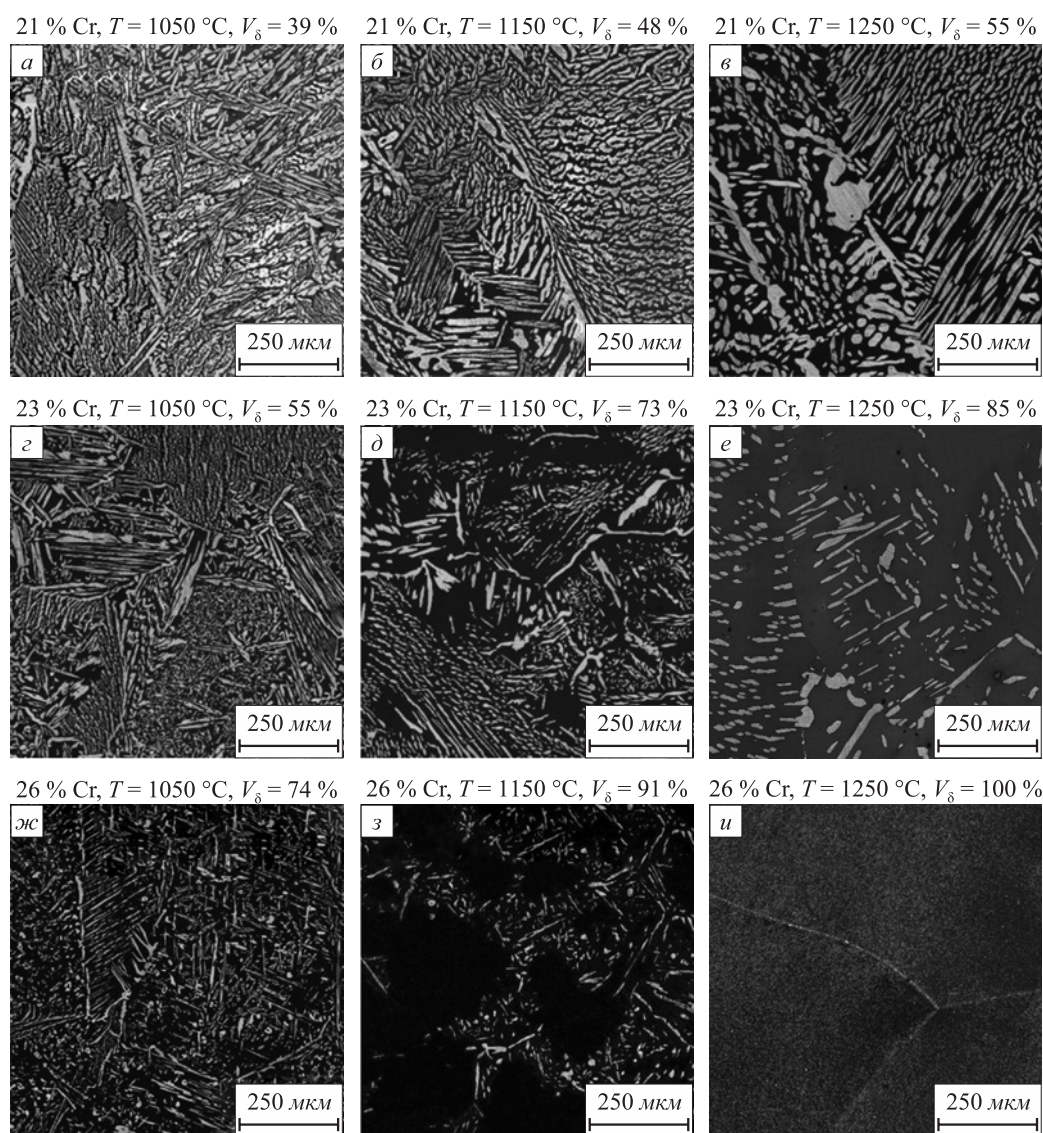


Рис. 3. Микроструктура опытных duplexных сталей после отжига с закалкой (темный – феррит, светлый – аустенит): а – сталь 1, температура нагрева 1050 °С; б – сталь 1, температура нагрева 1150 °С; в – сталь 1, температура нагрева 1250 °С; г – сталь 2, температура нагрева 1050 °С; д – сталь 2, температура нагрева 1150 °С; е – сталь 2, температура нагрева 1250 °С; ж – сталь 3, температура нагрева 1050 °С; з – сталь 3, температура нагрева 1150 °С; и – сталь 3, температура нагрева 1250 °С

Fig. 3. Microstructure of the studied duplex steels after annealing (dark ferrite and light austenite): а – steel 1, heating temperature 1050 °С; б – steel 1, heating temperature 1150 °С; в – steel 1, heating temperature 1250 °С; г – steel 2, heating temperature 1050 °С; д – steel 2, heating temperature 1150 °С; е – steel 2, heating temperature 1250 °С; ж – steel 3, heating temperature 1050 °С; з – steel 3, heating temperature 1150 °С; и – steel 3, heating temperature 1250 °С

Стали 2 и 3 при термических обработках ведут себя так же, как и сталь 1, но с учетом положения термодинамических кривых поведения δ -феррита на рис. 1. При повышении температуры отжига в стали 2 доля δ -феррита увеличивается с 55 до 85 % (рис. 3, г – е), а в стали 3 с 74 до 100 % (рис. 3, ж – и) при повышении температуры изотермической выдержки с 1050 до 1250 °С соответственно. В обеих сталях с повышением доли феррита укрупняется размер его зерен. Самые крупные зерна δ -феррита найдены в образце стали 3, нагретом до температуры 1250 °С (рис. 3, е). В структуре можно различить начавшие формироваться субграницы, так как при таком режиме термообработки за-

вершается процесс полигонизации зерен и начинается рекристаллизация [28].

Таким образом, эволюция фазового состава изученных сталей протекает в полном соответствии с прогнозом, полученным термодинамическим моделированием, причем чем выше температура отжига, тем закономерно полнее протекают фазовые превращения.

Вместе с фазовым составом происходит изменение механических свойств. Рассмотрим значения твердости всех изученных сталей в зависимости от содержания аустенита (рис. 4, а). В ферритной стали без аустенита самая высокая твердость (320 HV). По мере появления

в структуре пластичного аустенита [13] твердость снижается до 250 HV при 85 % феррита, после чего незначительно уменьшается до 220 – 230 HV при 39 %.

При электрохимических исследованиях установлено, что все опытные стали, независимо от температуры отжига и закалки, обладают высокой стойкостью к общей коррозии, скорость коррозии составляет менее 0,01 мм/год. Однако ключевое потребительское свойство изучаемых сталей, а именно стойкость к питтингообразованию, оцененная потенциалом питтингообразования $E_{\text{пит}}$, экстремально зависит от содержания

δ -феррита. При объемной доле δ -феррита 70 % $E_{\text{пит}}$ наибольший и составляет 500 мВ. Такое электрохимическое поведение изучаемых сталей связано с изменением количества и состава аустенита и феррита во время отжига при разных температурах и соответствующим изменением типа возникающих микрогальванических пар [23]. Следует также отметить, что высокие значения потенциала питтингообразования достигаются в сталях с разным содержанием хрома, что позволяет разрабатывать экономнолегированные марки ДНС.

Совместный анализ влияния объемной доли аустенита в ДНС на макротвердость и потенциал питтингообразования (рис. 4) позволяет заключить, что оптимальное количество аустенита в изучаемых сталях составляет примерно 30 %, так как при этом количестве достигается наилучшая коррозионная стойкость при удовлетворительной твердости.

Выводы

Исследовано влияние химического состава и условий кристаллизации на структуру и свойства литых дуплексных нержавеющей сталей, содержащих 21 – 26 % Cr.

Разработаны термодинамические критерии, позволяющие выбирать оптимальные химические составы литых ДНС, и учитывающие температуру начала и среднюю равновесную скорость полиморфного превращения δ -феррита в аустенит. Установлено, что количество остаточного δ -феррита в слитке определяется значениями этих критериев.

Показано, что при разливке ДНС в медные кокили превращение δ -феррита в аустенит практически подавляется при достижении температуры 1180 – 1200 °С. Существует возможность разработки составов ДНС, позволяющих получать требуемое соотношение аустенита и феррита без дополнительной термической обработки.

Выбирая оптимальную температуру отжига и закалки в зависимости от реального химического состава стали, можно добиться приемлемого уровня потенциала питтингообразования в стали с меньшим легированием, и наоборот, неоптимальная термообработка высоколегированного сплава приводит к катастрофическому снижению $E_{\text{пит}}$. Показано, что в рассмотренных сталях оптимальные свойства достигаются при 70 % δ -феррита.

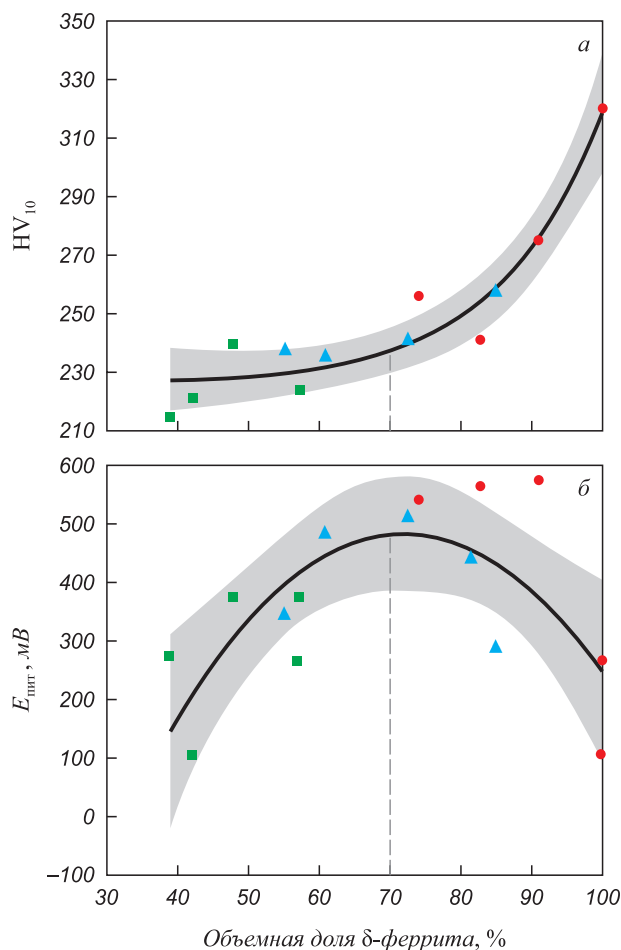


Рис. 4. Влияние доли аустенита в изучаемых ДНС на твердость (а) и потенциал питтингообразования (б):

■ – сталь 1; ▲ – сталь 2; ● – сталь 3

Fig. 4. Influence of austenite fraction in the studied DSSs on hardness (a) and pitting potential (b):

■ – steel 1; ▲ – steel 2; ● – steel 3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009.
2. Levkov L., Shurygin D., Dub V., Kosyrev K., Balikoev A. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production // E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 121. Article 04007. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104007>
1. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. London, UK: International Molybdenum Association (IMO), 2009.
2. Levkov L., Shurygin D., Dub V., Kosyrev K., Balikoev A. New generation of super duplex steels for equipment gas and oil production. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04007. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104007>

3. Byun T.S., Yang Y., Overman N.R., Busby J.T. Thermal aging phenomena in cast duplex stainless steels // *JOM*. 2016. Vol. 68. No. 2. P. 507–516. <http://doi.org/10.1007/s11837-015-1709-9>
4. Orlov V., Levkov L., Dub V., Balikoev A., Shurygin D. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel // *E3S Web of Conferences*. 2019. Vol. 121. Article 04010. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>
5. Iwasaki Y., Fukumoto S., Inoue H. Effect of cooling rate on microstructure formation of duplex stainless steel welds // *Preprints of the National Meeting of JWS*. 2011. P. 5.
6. Fukumoto S., Yoshioka Y., Iwasaki Y. Simulation of microstructure formation process in Fe-23Cr-6Ni-3Mo-0.1N alloy using multiphase field method // *Welding Letters*. 2019. Vol. 37. No. 4. P. 7WL-10WL. <http://doi.org/10.2207/qjws.37.7WL>
7. Голуд В.М. Теория и компьютерный анализ литейных процессов. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2018. 243 с.
8. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. Analysis of Secondary Phases Precipitation in Duplex Stainless Steels. Department of Innovation in Mechanics and Management (DIMEG) University of Padova, Padova, 2009.
9. Kim S.-C., Zhang Z., Furuya Y., Kang C.-Y., Sung J.-H., Ni Q.-Q., Watanabe Y., Kim I.-S. Effect of precipitation of σ -phase and N addition on the mechanical properties in 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel // *Materials Transactions*. 2005. Vol. 46. No. 7. P. 1656–1662. <http://doi.org/10.2320/matertrans.46.1656>
10. Knyazeva M., Pohl M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013. Vol. 2. No. 5. P. 343–351. <http://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>
11. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2003. Vol. 34A. No. 8. P. 1575–1597. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9>
12. Guo Y., Hu J., Li J., Jiang L., Liu T., Wu Y. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel // *Materials*. 2014. Vol. 7. No. 9. P. 6604–6619. <http://doi.org/10.3390/ma7096604>
13. Ran Q., Xu Y., Li J., Wan J., Xiao X., Yu H., Jiang L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel // *Materials & Design* (1980–2015). 2014. Vol. 56. P. 959–965. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.019>
14. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion properties of cast duplex stainless steels // *E3S Web of Conferences*. 2021. Vol. 225. Article 01003. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501003>
15. Казаков А.А., Житенев А.И., Федоров А.С., Фомина О.В. Прогнозирование перспективных составов duplexных коррозионно-стойких сталей // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 3–4. С. 254–260. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260>
16. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Development of duplex stainless steels compositions // *CIS Iron and Steel Review*. 2019. Vol. 18. No. 2. P. 20–26. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2019.02.04>
17. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D., Kur A. Quantitative description of the microstructure of duplex stainless steels using selective etching // *Materials Proceedings*. 2021. Vol. 3. No. 4. <http://doi.org/10.3390/IEC2M-09387>
18. Vander Voort G.F., Manilova E.P. Hints for imaging phases in steels // *Advanced Materials Processing*. 2005. Vol. 163. No. 2. P. 32–37.
19. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-calc and DICTRA, Computational tools for materials science // *Calphad*. 2002. Vol. 26. No. 2. P. 273–312. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
20. Kovalev M., Shakhmatov A., Alkhimenko A. Electrochemical studies of welded joints corrosion resistance made from stainless steels. *JOM*. 2016, vol. 68, no. 2, pp. 507–516. <http://doi.org/10.1007/s11837-015-1709-9>
4. Orlov V., Levkov L., Dub V., Balikoev A., Shurygin D. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel. *E3S Web of Conferences*. 2019, vol. 121, article 04010. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/201912104010>
5. Iwasaki Y., Fukumoto S., Inoue H. Effect of cooling rate on microstructure formation of duplex stainless steel welds. *Preprints of the National Meeting of JWS*. 2011, p. 5. (In Jap.).
6. Fukumoto S., Yoshioka Y., Iwasaki Y. Simulation of microstructure formation process in Fe-23Cr-6Ni-3Mo-0.1N alloy using multiphase field method. *Welding Letters*. 2019, vol. 37, no. 4, pp. 7WL-10WL. <http://doi.org/10.2207/qjws.37.7WL>
7. Golod V.M. *Theory and Computer Analysis of Foundry Processes*. St.-Petersburg: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2018, 243 p. (In Russ.).
8. Calliari I., Zanesco M., Bassani P., Ramous E. *Analysis of Secondary Phases Precipitation in Duplex Stainless Steels*. Department of Innovation in Mechanics and Management (DIMEG) University of Padova, Padova, 2009.
9. Kim S.-C., Zhang Z., Furuya Y., Kang C.-Y., Sung J.-H., Ni Q.-Q., Watanabe Y., Kim I.-S. Effect of precipitation of σ -phase and N addition on the mechanical properties in 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel. *Materials Transactions*. 2005, vol. 46, no. 7, pp. 1656–1662. <http://doi.org/10.2320/matertrans.46.1656>
10. Knyazeva M., Pohl M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013, vol. 2, no. 5, pp. 343–351. <http://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>
11. Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2003, vol. 34A, no. 8, pp. 1575–1597. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0304-9>
12. Guo Y., Hu J., Li J., Jiang L., Liu T., Wu Y. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel. *Materials*. 2014, vol. 7, no. 9, pp. 6604–6619. <http://doi.org/10.3390/ma7096604>
13. Ran Q., Xu Y., Li J., Wan J., Xiao X., Yu H., Jiang L. Effect of heat treatment on transformation-induced plasticity of economical Cr19 duplex stainless steel. *Materials & Design* (1980–2015). 2014, vol. 56, pp. 959–965. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.019>
14. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D. Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion properties of cast duplex stainless steels. *E3S Web of Conferences*. 2021, vol. 225, article 01003. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501003>
15. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Forecasting the perspective compositions of duplex stainless steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 3–4, pp. 254–260. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-254-260>
16. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Fedorov A.S., Fomina O.V. Development of duplex stainless steels compositions. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, no. 2, pp. 20–26. <http://doi.org/10.17580/cisirs.2019.02.04>
17. Fedorov A., Zhitenev A., Strekalovskaya D., Kur A. Quantitative description of the microstructure of duplex stainless steels using selective etching. *Materials Proceedings*. 2021, vol. 3, no. 4. <http://doi.org/10.3390/IEC2M-09387>
18. Vander Voort G.F., Manilova E.P. Hints for imaging phases in steels. *Advanced Materials Processing*. 2005, vol. 163, no. 2, pp. 32–37.
19. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*. 2002, vol. 26, no. 2, pp. 273–312. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
20. Kovalev M., Shakhmatov A., Alkhimenko A. Electrochemical studies of welded joints corrosion resistance made from stainless steels.

- less steels // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 30. Part 3. P. 501–505. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.034>
21. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Ishpaev P.A., Fomina O.V., Melnikov P.V. Hot physical simulation of δ -ferrite behavior at production and welding of high-nitrogen corrosion-resistant steels // *CIS Iron and Steel Review*. 2020. Vol. 19. P. 48–55. <http://doi.org/10.17580/cisisr.2020.01.10>
 22. Kim Y.-J. Phase Transformations in Cast Duplex Stainless Steels. Retrospective Theses and Dissertations. 2004.
 23. Garfias-Mesias L.F., Sykes J.M., Tuck C.D.S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions // *Corrosion Science*. 1996. Vol. 38. No. 8. P. 1319–1330. [http://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00022-4](http://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00022-4)
 24. Li J., Shen W., Lin P., Wang F., Yang Z. Effect of solution treatment temperature on microstructural evolution, precipitation behavior, and comprehensive properties in UNS S32750 super duplex stainless steel // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 11. Article 1481. <http://doi.org/10.3390/met10111481>
 25. Ohmori Y., Nakai K., Ohtsubo H., Isshiki Y. Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel // *ISIJ international*. 1995. Vol. 35. No. 8. P. 969–975. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>
 26. Lee K.M., Cho H.S., Choi D.C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite // *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 285. No. 1–2. P. 156–161. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00014-6](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00014-6)
 27. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1961. Vol. 19. No. 1–2. P. 35–50. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
 28. De Rezende S.C., Cronemberger M.E.R., Silva R., Rovere C.A.D., Kuri S.E., de Sousa L.L., Mariano N.A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 930. P. 374–379. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.374>
 21. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Ishpaev P.A., Fomina O.V., Melnikov P.V. Hot physical simulation of δ -ferrite behavior at production and welding of high-nitrogen corrosion-resistant steels. *CIS Iron and Steel Review*. 2020, vol. 19, pp. 48–55. <http://doi.org/10.17580/cisisr.2020.01.10>
 22. Kim Y.-J. *Phase Transformations in Cast Duplex Stainless Steels. Retrospective Theses and Dissertations*. 2004.
 23. Garfias-Mesias L.F., Sykes J.M., Tuck C.D.S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*. 1996, vol. 38, no. 8, pp. 1319–1330. [http://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00022-4](http://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00022-4)
 24. Li J., Shen W., Lin P., Wang F., Yang Z. Effect of solution treatment temperature on microstructural evolution, precipitation behavior, and comprehensive properties in UNS S32750 super duplex stainless steel. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 11, article 1481. <http://doi.org/10.3390/met10111481>
 25. Ohmori Y., Nakai K., Ohtsubo H., Isshiki Y. Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, no. 8, pp. 969–975. <http://doi.org/10.2355/isijinternational.35.969>
 26. Lee K.M., Cho H.S., Choi D.C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, vol. 285, no. 1–2, pp. 156–161. [http://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00014-6](http://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00014-6)
 27. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1961, vol. 19, no. 1–2, pp. 35–50. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)
 28. De Rezende S.C., Cronemberger M.E.R., Silva R., Rovere C.A.D., Kuri S.E., de Sousa L.L., Mariano N.A. Effect of solution annealing time on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel. *Materials Science Forum*. 2018, vol. 930, pp. 374–379. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.374>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Андрей Игоревич Житенев, ведущий инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0002-4817-4048
E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Александр Сергеевич Федоров, инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0003-2571-060X
E-mail: san.fedorov2012@yandex.ru

Павел Валерьевич Ковалев, к.т.н., доцент Высшей школы физики и технологий материалов, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0003-1066-3812
E-mail: kovalev_pv@spbstu.ru

Дарья Андреевна Стрекаловская, инженер Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0001-9965-7966
E-mail: darya.strek@gmail.com

Алексей Александрович Альхименко, директор Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
ORCID: 0000-0001-6701-1765
E-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

Andrei I. Zhitenev, Leading Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0002-4817-4048
E-mail: zhitenev.ai1991@gmail.com

Aleksandr S. Fedorov, Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0003-2571-060X
E-mail: san.fedorov2012@yandex.ru

Pavel V. Kovalev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of Higher School of Physics and Technology of Materials, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0003-1066-3812
E-mail: kovalev_pv@spbstu.ru

Dar'ya A. Strekalovskaya, Engineer of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0001-9965-7966
E-mail: darya.strek@gmail.com

Aleksei A. Al'khimenko, Director of the Scientific and Technological Complex “New Technologies and Materials”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
ORCID: 0000-0001-6701-1765
E-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

А. И. Житенев – постановка задачи, участие в опытных плавках, исследование структуры, интерпретация результатов, окончательная редакция статьи.

А. С. Федоров – участие в опытных плавках, термодинамическое моделирование, термообработка, исследование структуры сталей, написание раздела статьи.

П. В. Ковалев – постановка задачи, руководство проведением опытных плавков, написание раздела статьи.

Д. А. Стрекаловская – проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов.

А. А. Альхименко – проведение электрохимических исследований и интерпретация их результатов, написание раздела статьи.

A. I. Zhitenev – formulation of the objective, participation in experimental heats, study of the structure, interpretation of the results, formation of the article final version.

A. S. Fedorov – participation in experimental heats, thermodynamic modeling, heat treatment; study of the steels structure, writing a section of the article.

P. V. Kovalev – formulation of the objective, management of the experimental heats, writing a section of the article.

D. A. Strekalovskaya – conducting electrochemical studies and interpreting their results.

A. A. Al'khimenko – conducting electrochemical studies and interpreting their results, writing a section of the article.

Поступила в редакцию 23.09.2021

После доработки 29.09.2021

Принята к публикации 25.04.2022

Received 23.09.2021

Revised 29.09.2021

Accepted 25.04.2022



Оригинальная статья

УДК 669:621.745.56

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-333-343

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2308>



К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОМ И ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШАХ НА ЭТАПЕ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

С. К. Вильданов^{1,2}, Д. Ю. Бондарев²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

² ООО «ОгнеупорТрейдГрупп» (Россия, 125080, Москва, ул. Сурикова, 24)

Аннотация. Методами корреляционного анализа проведено исследование теплового состояния жидкого металла на этапе непрерывной разливки стали в предположении, что измеримые объекты являются случайными величинами. Тепловое состояние металлического расплава характеризуется значениями температуры металла T_n на данной стадии и длительностью протекания стадий t_n и описывается интегральным показателем – скоростью охлаждения W_n . Скорость охлаждения представляет собой отношение разности температур жидкого металла в начале и конце стадии к длительности данной стадии. Вычислены скорости охлаждения металла на различных стадиях этапа непрерывной разливки стали. Первая стадия включает период времени от завершения обработки металла на агрегате комплексной обработки стали до начала вакуумирования. Вторая стадия включает период от начала вакуумирования до его завершения. Третья стадия включает период от момента завершения вакуумирования до первого измерения температуры в промежуточном ковше. И далее идут периоды последовательных измерений температуры в промежуточном ковше. Установлено, что скорости охлаждения металла варьируются в значительных пределах в зависимости от технологических стадий. Абсолютные значения скорости охлаждения отличаются более, чем на порядок. Минимальная скорость охлаждения металла зафиксирована в промежуточном ковше. Ее значение составляет 0,09 °C/мин. Максимальная скорость охлаждения металла выявлена при выпуске металла из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш, при этом скорость охлаждения составляет 1,43 °C/мин. Определены основные факторы, влияющие на скорость охлаждения металла. К этим факторам относятся начальная температура жидкого металла после завершения обработки на агрегате комплексной обработки стали, температура жидкого металла после завершения вакуумирования, наличие на поверхности жидкого металла оксидного раствора, образованного шлакообразующими смесями, наличие и эффективность теплоизолирующих смесей, а также теплоизолирующие характеристики огнеупорных футеровок. При вакуумировании скорость охлаждения металла существенным образом определяется конвективными потерями энергии и потерями энергии с на нагрев инертного газа. После стадии вакуумирования скорость охлаждения значительно снижается за счет применения теплоизолирующих смесей. Наибольшая скорость охлаждения металла установлена при его прохождении через сталевыпускной канал и трубу защиты металла при наполнении промежуточного ковша. Наименьшая скорость охлаждения металла характерна при его нахождении в промежуточном ковше, за счет наличия пористого торкрет-слоя, обладающего низкой теплопроводностью.

Ключевые слова: случайная величина, корреляция, выборка, жидкий металл, сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, скорость охлаждения металла, время, температура, непрерывная разливка стали

Для цитирования: Вильданов С.К., Бондарев Д.Ю. К вопросу о скорости охлаждения металлического расплава в сталеразливочном и промежуточном ковшах на этапе непрерывной разливки стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 333–343.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-333-343>

Original article

ON COOLING RATE OF METAL MELT IN STEEL-TEEMING LADLE AND TUNDISH DURING CONTINUOUS STEEL CASTING

S. K. Vil'danov^{1,2}, D. Yu. Bondarev²

¹ National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

² LLC “OgneuporTradeGrupp” (24 Surikova Str., Moscow 125080, Russian Federation)

Abstract. The thermal state of liquid metal at the continuous steel casting stage was studied by methods of correlation analysis under the assumption that measurable objects are random variables. The thermal state of metal melt is characterized by the values of metal temperature T_n at a given stage

and duration of stages τ_n , and is described by the integrated index – cooling rate W_n . The cooling rate is the differential quotient of the liquid metal temperatures at the beginning and end of the stage to the duration of this stage. The metal cooling rate at various stages of continuous steel casting phase was calculated. The first stage includes the period from the end of metal processing at the integrated steel processing unit to the beginning of vacuum degassing. The second stage includes the period from the beginning of vacuum degassing to its completion. The third stage includes the period from the end of vacuum degassing to the first temperature measurement in the tundish. Then there are periods of consecutive temperature measurements in the tundish. The study established that metal cooling rates vary significantly depending on process stages. The absolute values of the cooling rate differ by more than an order of magnitude. The minimum rate of metal cooling was recorded in the tundish. Its value was 0.09 °C/min. The maximum metal cooling rate was detected during tapping from the steel-teeming ladle into the tundish. In this case, the cooling rate was 1.43 °C/min. The main factors affecting the metal cooling rate were determined. These factors include: the initial temperature of liquid metal after the end of processing at the integrated steel processing unit; the temperature of liquid metal after vacuum degassing; the presence on the liquid metal surface of the oxide solution formed by slag-forming mixtures; availability and effectiveness of heat insulating mixtures; as well as the heat insulating properties of refractory linings. During vacuum degassing, the metal cooling rate was essentially determined by convective energy losses and energy losses for inert gas heating. After the vacuum degassing stage, the cooling rate significantly decreases due to the use of heat insulating mixtures. The highest rate of metal cooling is achieved when it passes through the steel outlet channel and the metal protection tube during tundish filling. The lowest metal cooling rate was found in the tundish due to the presence of a porous shotcrete layer with low thermal conductivity.

Keywords: random value, correlation, selection, liquid metal, steel-teeming ladle, tundish, cooling rate of metal, time, temperature, steel continuous casting

For citation: Vil'danov S.K., Bondarev D.Yu. On cooling rate of metal melt in steel-teeming ladle and tundish during continuous steel casting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 333–343. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-333-343>

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывная разливка стали является особым этапом металлургического передела, характеризующимся тем, что здесь металл меняет свое агрегатное состояние, переходя из жидкой фазы в твердую. В жидкой фазе в сталеразливочном ковше металл поступает на участок непрерывной разливки стали, где через промежуточную металлургическую емкость (промежуточный ковш) происходит дозированная подача металла в один или несколько кристаллизаторов, в которых формируется слиток заданной геометрической формы. На данном этапе и жидкий металл, находящийся в сталеразливочном и промежуточном ковшах, и сами металлургические емкости представляют собой единый, связанный энерготехнологический объект. Источником энергии для осуществления непрерывной разливки является энергия жидкого металла. Важнейшей чертой (в энергетическом смысле), отличающей непрерывную разливку от предшествующих ей этапов выплавки стали в сталеплавильном агрегате (окончательной доводки металла на участке комплексной обработки стали и вакуумирования), является то, что на этом этапе отсутствует возможность повышения температуры жидкого металла. Невозможность нагрева металла в сталеразливочном ковше на стадии разливки обусловлена самой технологией. Для нагрева металла в промежуточном ковше предложено несколько вариантов, которые носят характер лишь теоретических разработок [1 – 4]. Таким образом, металл находится в указанных емкостях в состоянии непрерывного естественного охлаждения. Температура металла при разливке строго регламентирована, поскольку является определяющим фактором в получении качественного конечного слитка. В этой связи предложено несколько моделей для прогнозирования температуры жидкой стали в сталеразливочном и промежуточном ковшах [5, 6], а также

статистическая модель, учитывающая большой массив данных [7]. При этом сохранение физического тепла металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах при разливке является важной технологической задачей. Уменьшению скорости охлаждения металлического расплава способствуют и шлакообразующие флюсы (смеси), подаваемые на поверхность расплава, например, в промежуточный ковш [8], а также шлакообразующие флюсы, обладающие оптимальной вязкостью в жидкой фазе [9 – 12]. Условия охлаждения металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах различны, а влияющие на них факторы весьма разнообразны. Поэтому изучение и анализ факторов, влияющих на охлаждение металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах, является актуальной задачей и в части теплоизоляции открытой поверхности расплава специальными смесями [13 – 15], и в части моделирования распределения температуры металла под теплоизолирующими смесями [16 – 19].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются значения температуры жидкого металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах, моменты времени, при которых осуществлены измерения температуры, и периоды времени начала и окончания соответствующих стадий. Температуру расплава измеряли стандартными погружными термопарами, время фиксировали стационарными таймерами, серийно применяемыми в технологическом процессе. Исследования осуществляли, применяя выборочный метод и корреляционный инструментарий. Объем выборки ограничен 14 плавками. Этот объем является минимальным. Дальнейшее уменьшение объема выборки может привести к некорректным выводам. Двумерные выборки анализировали в предположении, что измеримые объекты являются случайными вели-

чинами в отношении взаимосвязи между параметрами X и Y , для которых сделано предположение, что их математические ожидания EX и EY связаны линейной (регрессионной) зависимостью $EY = aEX + b$. Оценки параметров a и b проводили методом наименьших квадратов [20, 21]. Степень линейной взаимозависимости наблюдаемых параметров оценивали с помощью выборочного коэффициента корреляции R .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В процессе исследования изучали экспериментальные данные значений температуры жидкого металла в сталеразливочном ковше после выпечной обработки на агрегате комплексной обработки стали (АКОС), вакуумирования и непосредственно перед началом разливки. Также исследовали экспериментальные данные значений температуры жидкого металла, полученные при нескольких последовательных измерениях в промежуточном ковше. Кроме того, фиксировали данные моментов времени, при которых произведены замеры соответствующих температур, значения периода времени от момента завершения обработки на АКОС и до начала вакуумирования, а также значения периода времени от замера температуры после вакуумирования и до начала разливки. Полученные для анализа экспериментальные данные сведены в табл. 1.

В табл. 1 данные времени приведены в формате «часы:минуты». В первом столбце указано время τ_0 завершения обработки металла на АКОС. Во втором столбце представлены значения температуры жидкого

металла в сталеразливочном ковше после завершения технологических операций на участке комплексной обработки стали T_0 . В третьем столбце указано время начала вакуумирования τ_1 . Четвертый столбец содержит значения температуры металла в начале вакуумирования T_1 . В пятом столбце приведено время завершения вакуумирования τ_2 . Шестой столбец содержит значения температуры металла после завершения вакуумирования T_2 . В седьмом – шестнадцатом столбцах указаны времена измерения и значения температуры металла в промежуточном ковше, при первом замере, и далее, последовательно, по пятый замер.

Из данных табл. 1 видно, что замеры температуры на этапе разливки проводят в среднем каждые 10 – 20 мин.

Для дальнейшего анализа потребуются некоторые расчетные величины, полученные из экспериментальных данных. Эти величины и их значения приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, расчетные величины представляют собой периоды времени, разности температур и скорости охлаждения металла. Разности температур получены из значений температур в граничных точках соответствующего периода времени, при которых произведен замер. Скорости охлаждения металла вычислены как отношения разности температур к соответствующему периоду времени. Указанные величины характеризуют собой тепловое состояние металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах на последовательных стадиях выпечной обработки и разливки металла. Эти стадии включают обработку металла в сталеразливочном ковше на участке АКОС,

Таблица 1

Экспериментальные данные

Table 1. Experimental data

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
τ_0	T_0	τ_1	T_1	τ_2	T_2	τ_3	T_3	τ_4	T_4	τ_5	T_5	τ_6	T_6	τ_7	T_7
18:41	1601	18:55	1592	19:46	1552	20:11	1514	20:27	1516	20:43	1519	20:59	1515	21:09	1515
20:27	1590	20:36	1586	21:07	1551	21:31	1516	21:47	1516	22:03	1519	22:18	1518	22:32	1512
21:51	1596	21:58	1589	22:34	1550	22:53	1513	21:09	1516	23:25	1514	23:40	1511	23:52	1508
23:02	1595	23:25	1584	23:52	1553	0:10	1519	0:26	1520	0:42	1517	0:58	1513	1:14	1513
0:25	1595	0:33	1586	1:08	1550	1:36	1516	1:52	1518	2:08	1515	2:24	1507	2:36	1508
1:51	1590	1:58	1586	2:31	1552	2:58	1513	3:14	1515	3:30	1514	3:46	1513	4:00	1512
3:10	1590	3:18	1587	4:04	1551	4:24	1518	4:40	1513	4:56	1517	5:12	1512	5:28	1510
4:33	1592	4:53	1583	5:28	1552	5:53	1509	6:04	1512	6:19	1513	6:35	1512	6:52	1507
6:06	1588	6:21	1577	7:07	1551	7:18	1516	7:33	1516	7:49	1513	8:03	1508	8:15	1505
0:45	1594	0:52	1586	1:06	1551	2:14	1522	2:31	1516	2:48	1514	2:59	1514	–	–
1:46	1583	2:04	1582	2:45	1544	3:19	1511	3:31	1516	3:46	1515	3:59	1514	–	–
2:52	1582	3:07	1580	3:49	1545	4:24	1516	4:41	1515	5:00	1512	5:16	1506	–	–
4:25	1582	4:32	1576	4:58	1541	5:33	1515	5:48	1515	6:02	1510	6:10	1512	–	–
6:24	1587	6:36	1580	7:13	1544	7:39	1516	7:56	1512	8:13	1512	8:28	1506	–	–

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения периодов времени, разности температур и скорости охлаждения металла

Table 2. Calculated values of time periods, temperature difference and metal cooling rate

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$\tau_1 - \tau_0$	$T_0 - T_1$	$\frac{T_0 - T_1}{\tau_1 - \tau_0}$	$\tau_2 - \tau_1$	$T_1 - T_2$	$\frac{T_1 - T_2}{\tau_2 - \tau_1}$	$\tau_3 - \tau_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{T_2 - T_3}{\tau_3 - \tau_2}$	$\tau_4 - \tau_3$	$T_3 - T_4$	$\frac{T_3 - T_4}{\tau_4 - \tau_3}$	$\tau_5 - \tau_4$	$T_4 - T_5$	$\frac{T_4 - T_5}{\tau_5 - \tau_4}$	$\tau_6 - \tau_5$	$T_5 - T_6$	$\frac{T_5 - T_6}{\tau_6 - \tau_5}$	$\tau_7 - \tau_6$	$T_6 - T_7$	$\frac{T_6 - T_7}{\tau_7 - \tau_6}$
14	9	0,64	51	40	0,78	25	38	1,52	41	36	0,88	57	33	0,58	73	37	0,51	83	37	0,45
9	4	0,44	31	35	1,13	24	35	1,46	40	35	0,88	56	32	0,57	71	33	0,46	85	39	0,46
7	7	1,00	36	39	1,08	19	37	1,95	35	34	0,97	51	36	0,71	66	39	0,59	78	42	0,54
23	11	0,48	27	31	1,15	18	34	1,89	34	33	0,97	50	36	0,72	66	40	0,61	82	40	0,49
8	9	1,13	35	3	0,09	28	34	1,21	44	32	0,73	60	35	0,58	76	43	0,57	88	42	0,48
7	4	0,57	33	34	1,03	27	39	1,44	43	37	0,86	59	38	0,64	75	39	0,52	89	40	0,45
8	3	0,38	46	36	0,78	20	33	1,65	36	38	1,06	52	34	0,65	68	39	0,57	84	41	0,49
20	9	0,45	35	31	0,89	25	43	1,72	36	40	1,11	51	39	0,76	67	40	0,60	84	45	0,54
15	11	0,73	46	26	0,57	11	35	3,18	26	35	1,35	42	38	0,90	56	43	0,77	68	46	0,68
7	8	1,14	14	12	0,86	68	29	0,43	85	43	0,51	102	37	0,36	113	37	0,33	—	—	—
18	1	0,06	41	40	0,98	34	33	0,97	46	28	0,61	61	29	0,48	74	30	0,41	—	—	—
15	2	0,13	42	35	0,83	35	29	0,83	52	30	0,58	71	33	0,46	69	39	0,57	—	—	—
7	6	0,86	26	35	1,35	35	26	0,74	50	26	0,52	64	31	0,48	72	29	0,40	—	—	—
13	7	0,54	37	1	0,03	26	28	1,08	43	32	0,74	60	32	0,53	70	38	0,54	—	—	—

вакуумирование, разливку и тепловое состояние металла в промежуточном ковше, а также стадию его транспортировки.

Дальнейший анализ удобно проводить, оперируя интегральным показателем – скоростью охлаждения металла W [14, 22] и его связью с температурой на рассматриваемых стадиях.

На рис. 1 приведена диаграмма рассеяния, построенная в координатах «температура металла в сталеразливочном ковше после обработки на участке АККОС T_0 – скорость охлаждения $\frac{T_0 - T_1}{\tau_1 - \tau_0}$ ». Скорость охлаждения

рассчитана за период времени от момента завершения обработки на участке АККОС τ_0 до момента времени начала вакуумирования τ_1 . Указанные параметры наиболее полно характеризуют тепловое состояние жидкого металла, находящегося в сталеразливочном ковше на этой стадии.

Как видно из рис. 1, наблюдается определенная тенденция в совместном изменении экспериментальных данных, в соответствии с которой эти данные группируются около некоторой прямой, рассчитанной, исходя из минимизации суммы квадратов отклонений случайных величин Y_j от $aX_j + b, j = 1, \dots, 14$. Уравнение регрессии, связывающее ожидаемые значения наблюдаемых величин, оценки параметров регрессии a и b и степень взаимозависимости наблюдаемых величин (выборочный коэффициент корреляции R) приведено ниже:

$$W_1 = 0,03T_0 - 45,78; R = 0,49. \quad (1)$$

Рис. 2 представляет собой диаграмму рассеяния экспериментальных данных, полученных на следующей стадии обработки металла – стадии вакуумирования в сталеразливочном ковше. Температура жидкого металла, измеренная в начале вакуумирования T_1 , скорость охлаждения расплава W , вычисленная как отношение

$\frac{T_1 - T_2}{\tau_2 - \tau_1}$ и температура, измеренная в конце вакуумирования T_2 , полностью характеризуют тепловое состояние жидкого металла на данной стадии.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные обнаруживают выраженную линейную регрессионную зависимость. Параметры регрессии:

$$W_2 = 0,02T_1 - 34,41; R = 0,76. \quad (2)$$

Следующей стадией этапа транспортировки и разливки металла является стадия, началом которой служит момент окончания вакуумирования, т. е. момент замера температуры T_2 , а завершением – момент первого замера температуры в промежуточном ковше T_3 . Следует отметить, что определение таким образом стадии не представляется строго корректным. Некорректность возникает в том, что момент замера температуры T_3 относится уже к другому металлургическому агрегату – промежуточному ковшу. Эта вынужденная некорректность обусловлена технической невозможностью измерения температуры в сталеразливочном ковше перед открытием шиберного затвора и началом разливки. Как будет показано ниже, именно эта стадия является главной с точки зрения теплового состояния металла, определяющей тепловую стабильность разливки. Скорость охлаждения металла при этом рассчитана теоретически.

На рис. 3 представлена диаграмма рассеяния экспериментальных данных значений температуры металла после завершения вакуумирования T_2 и скорости охлаждения металла, рассчитанной по данным первого замера температуры в промежуточном ковше T_3 за соответствующий период времени.

Как видно из рис. 3, и в этом случае наблюдается положительная линейная регрессионная зависимость между экспериментальными значениями. Параметры регрессии:

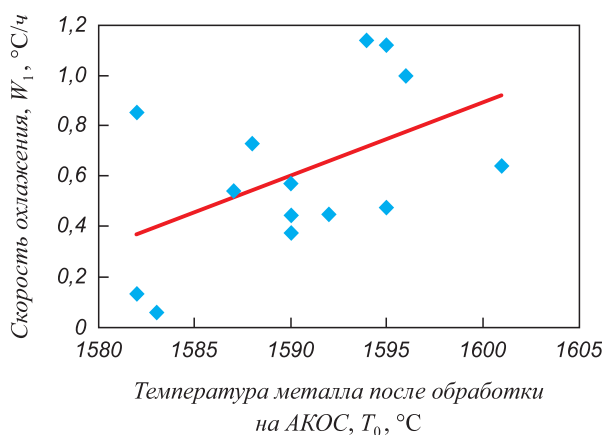


Рис. 1. Диаграмма рассеяния значений скорости охлаждения металла и его температуры после обработки на АККОС

Fig. 1. Scatter diagram of the values of metal cooling rate and its temperature after processing in the unit of complex steel processing

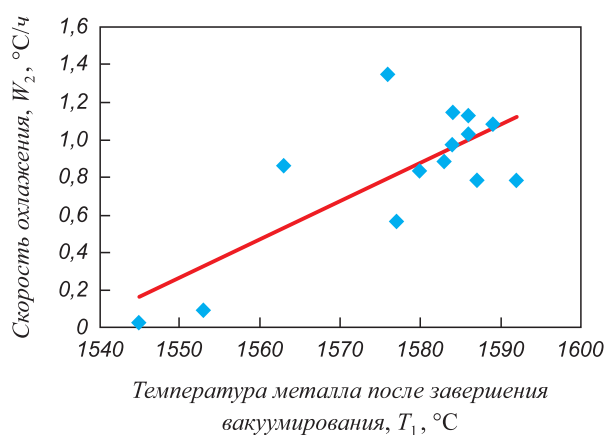


Рис. 2. Диаграмма рассеяния скорости охлаждения металла и его температуры на стадии вакуумирования

Fig. 2. Scatter diagram of the metal cooling rate and its temperature at the stage of vacuum treatment

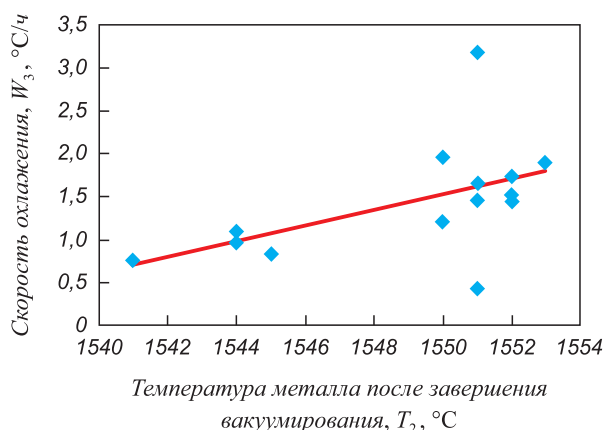


Рис. 3. Диаграмма рассеяния скорости охлаждения металла и его температуры на стадии разливки

Fig. 3. Scatter diagram of the metal cooling rate and its temperature at the casting stage

$$W_3 = 0,09T_2 - 138,73; R = 0,51. \quad (3)$$

Для оценки теплового состояния жидкого металла в промежуточном ковше поступим следующим образом. Будем считать входными начальными параметрами значения температуры жидкого металла, полученные после завершения вакуумирования. Конечными параметрами будут значения температуры жидкого металла в промежуточном ковше при первом и последующих измерениях. Последовательные замеры температуры произведены через каждые 14 – 20 мин. Далее, по соответствующим диаграммам рассеяния проследим, как будут изменяться регрессия и ее параметры.

На рис. 4 – 8 приведены диаграммы рассеяния температур жидкого металла после завершения вакуумирования при первом и последующих замерах в промежуточном ковше.

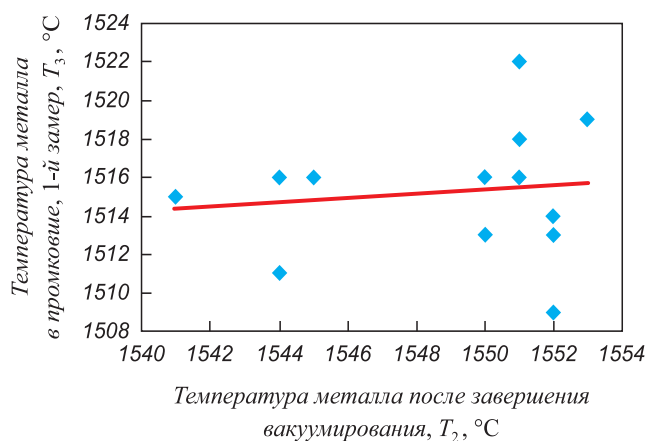


Рис. 4. Диаграмма рассеяния температуры металла после вакуумирования и температуры металла в промежуточном ковше при первом замере

Fig. 4. Scatter diagram of the metal temperatures after vacuum treatment and in the tundish at the first measurement

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные представляют собой область с весьма незначительной линейной регрессионной зависимостью. Параметры регрессии:

$$T_3 = 0,12T_2 + 1331; R = 0,14. \quad (4)$$

Как видно из рис. 5, экспериментальные данные представляют собой область с более выраженной линейной регрессионной зависимостью по сравнению с предыдущим случаем. Параметры регрессии:

$$T_4 = 0,07T_2 + 1400; R = 0,28. \quad (5)$$

Рис. 6 представляет диаграмму рассеяния экспериментальных данных значений температуры жидкого металла после вакуумирования и температуры расплава в промежуточном ковше при третьем замере.

Как видно из рис. 6, экспериментальные данные представляют собой область с еще более выраженной линейной регрессионной зависимостью по сравнению с двумя предыдущими замерами. Параметры регрессии:

$$T_5 = 0,44T_2 + 837,70; R = 0,63. \quad (6)$$

Следующая группа экспериментальных данных, полученная при четвертом замере температуры в промежуточном ковше, приведена на диаграмме рассеяния рис. 7.

Как видно из рис. 7, при данном замере температуры экспериментальные данные связаны четко выраженной линейной регрессионной зависимостью. Уравнение и параметры регрессии приведены ниже:

$$T_6 = 0,33T_2 + 1004,00; R = 0,35. \quad (7)$$

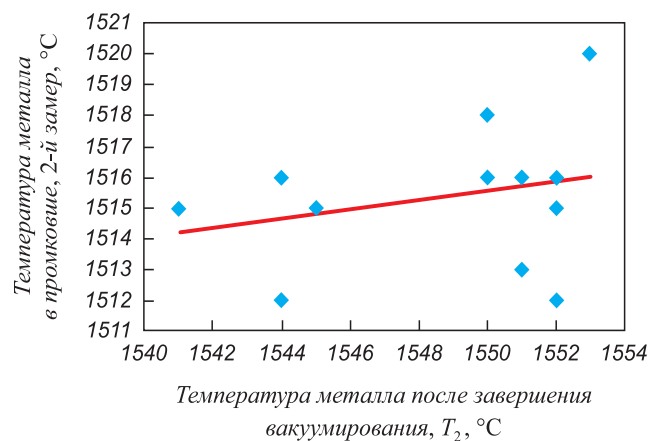


Рис. 5. Диаграмма рассеяния температуры металла после вакуумирования и температуры металла в промежуточном ковше при втором замере

Fig. 5. Scatter diagram of the metal temperatures after vacuum treatment and in the tundish at the second measurement

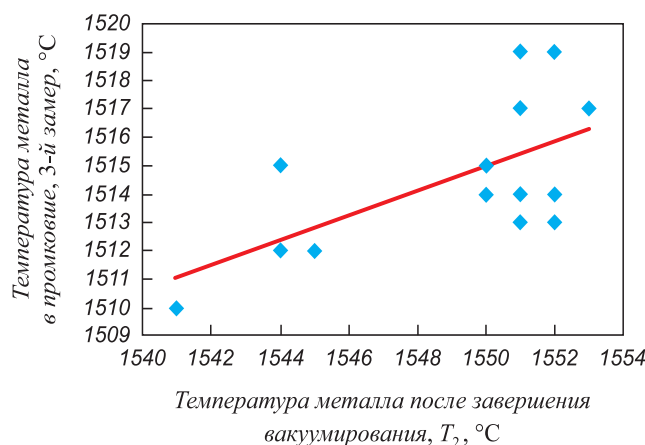


Рис. 6. Диаграмма рассеяния температуры металла после вакуумирования и температуры металла в промежуточном ковше при третьем замере

Fig. 6. Scatter diagram of the metal temperatures after vacuum treatment and in the tundish at the third measurement

Завершает иллюстрацию экспериментальных данных, полученных при последовательных измерениях температуры в промежуточном ковше, диаграмма рассеяния (рис. 8).

Как видно из рис. 8, и здесь прослеживается четкая корреляционная связь между экспериментальными данными. Регрессионное уравнение и его параметры приведены ниже:

$$T_7 = 1,75T_2 - 1204,00; R = 0,54. \quad (8)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведен анализ теплового состояния жидкого металла на этапе транспортировки и разливки металла. На данном этапе выделены стадии, на которых условия охлаждения металла существенно различаются. Эти различия обусловлены начальными температурами жидкого металла после окончания обработки на АКOC, температурами металла после завершения вакуумирования, периодами времени между стадиями, наличием на поверхности металлического расплава слоя шлака и слоя теплоизолирующей смеси. Влияние указанных факторов может быть охарактеризовано интегральным показателем – скоростью охлаждения металла W .

На первой стадии (см. рис. 1) наблюдаем положительную регрессию, т. е. повышение температуры металла после обработки на АКOC приводит к увеличению скорости охлаждения W_1 . Этот результат находится в полном согласии с физической картиной охлаждения металла в сталеразливочном ковше на данной стадии. Дело в том, что за счет теплоотдачи излучением с открытой поверхности расплава теряется основная доля энергии жидкого металла. Теплотери, связанные с излучением, пропорциональны четвертой степени температуры. Именно поэтому зависимость скорости

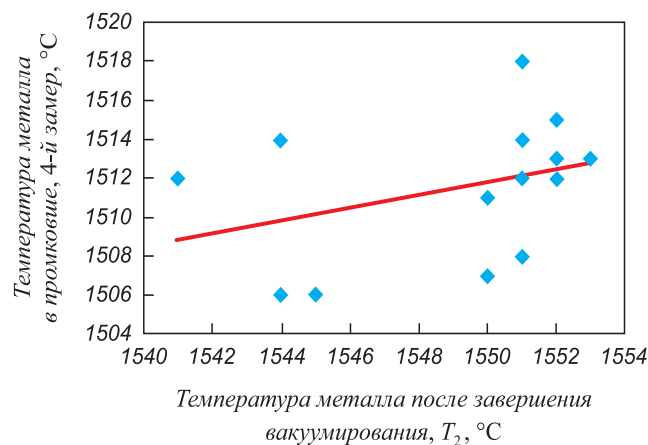


Рис. 7. Диаграмма рассеяния температуры металла после вакуумирования и температуры металла в промежуточном ковше при четвертом замере

Fig. 7. Scatter diagram of the metal temperatures after vacuum treatment and in the tundish at the fourth measurement

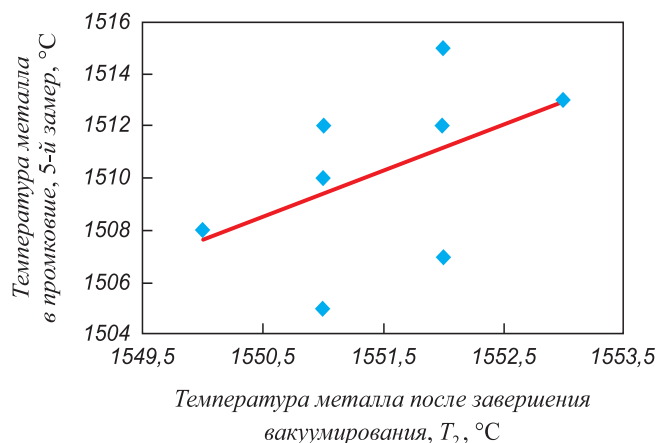


Рис. 8. Диаграмма рассеяния температуры металла после вакуумирования и температуры металла в промежуточном ковше при пятом замере

Fig. 8. Scatter diagram of the metal temperatures after vacuum treatment and in the tundish at the fifth measurement

охлаждения от температуры металла после обработки на АКOC имеет столь выраженный характер. Скорость охлаждения металла на данной стадии была бы еще более высокой, если бы не наличие на поверхности металлического расплава слоя, наведенного в результате подачи извести, раскислителей и иных шлакообразующих материалов. Высокоосновный шлак предотвращает ускоренное охлаждение металлического расплава.

Аналогичная ситуация выявлена и при следующей стадии внепечной обработки – вакуумировании (см. рис. 2). Скорость охлаждения жидкого металла возрастает с увеличением температуры металла в начале вакуумирования. По сравнению с предыдущей стадией, наклон регрессионной прямой более крутой и скорость охлаждения металла выше. Более высокая скорость охлаждения обусловлена существенной нестационар-

ностью процесса вакуумирования. Если на предыдущей стадии жидкий металл в сталеразливочном ковше находился в состоянии естественного охлаждения, то при вакуумировании, помимо теплопотерь на излучение, возникают дополнительные теплопотери. Они связаны с возрастающим конвективным теплопереносом и потерей энергии жидкого металла при его продувке инертным газом.

Необходимо отметить, что после завершения вакуумирования отсутствует техническая возможность измерения температуры жидкого металла в сталеразливочном ковше непосредственно перед началом разливки. Отсутствие такой возможности обусловлено тем, что, во-первых, ковш с металлом накрывают крышкой, и, во-вторых, он находится на высоте на разливочном поворотном столе. Оказывается, что данная стадия является весьма информативной для анализа теплового состояния жидкого металла. Интуитивно ясно, что скорость охлаждения металла на этой стадии должна быть существенно более низкой, чем на предыдущих стадиях. Это связано с тем, что после завершения вакуумирования на поверхность расплава в ковше подают теплоизолирующую смесь и закрывают ковш крышкой, что приводит к кардинальному снижению теплопотерь с открытой поверхности расплава излучением и конвекцией. Для оценки скорости охлаждения металла использованы результаты, полученные в работах [15, 23], расчет производился по уравнению

$$W = (\ln T_0')^{0,75} - (\ln M)^{0,64} - (\ln T_2')^{0,10} + (\ln N)^{0,53}, \quad (9)$$

где T_0' – температура металла на выпуске из сталеплавильного агрегата; M – вес металла в сталеразливочном ковше; T_2' – температура огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша на разогреве; N – количество наливов металла в сталеразливочный ковш.

Отметим, что первое слагаемое в соотношении (9) получено для условий, когда поверхность жидкого металла в сталеразливочном ковше полностью открыта, т. е. отсутствуют и теплоизолирующая и шлакообразующая смесь на поверхности расплава. При наличии теплоизолирующей смеси и крышки показатель степени логарифма в первом слагаемом уменьшается и становится равным 0,35. Остальные слагаемые являются константами и могут быть без каких-либо ограничений использоваться в расчетах. Полученные результаты доказательно опровергают выводы, приведенные в работе [5] о том, что толщина слоя жидкого шлака в сталеразливочном ковше, температура выпуска жидкой стали из сталеплавильного агрегата в ковш и срок службы ковша, т. е. износ футеровки сталеразливочного ковша, не оказывают значительного влияния на охлаждение металла в ковше. Для расчета примем температуру на выпуске из сталеплавильного агрегата 1640 °С, вес металла в ковше 138 т, температуру огнеупорной фу-

теровки сталеразливочного ковша на разогреве 870 °С, количество наливов 80. В результате расчета получаем:

$$W = (\ln 1640)^{0,35} - (\ln 138)^{0,64} - (\ln 870)^{0,10} + (\ln 80)^{0,53} = 2,02 - 2,78 - 1,21 + 2,19 = 0,22 \text{ } ^\circ\text{C/мин.}$$

Таким образом, скорость охлаждения металла в сталеразливочном ковше на данной стадии наименьшая.

Рис. 3 показывает, что скорость охлаждения металла, рассчитанная по данным первого измерения температуры в промежуточном ковше, также увеличивается при увеличении температуры металла после завершения вакуумирования. Абсолютные значения скорости охлаждения на этой стадии оказываются наибольшими. Этот результат, на первый взгляд, кажется не очевидным, если принять во внимание данные, полученные при анализе зависимости температуры металла в промежуточном ковше при последовательных измерениях (см. рис. 4 – 8). За начальные температуры были взяты значения, измеренные после завершения вакуумирования.

Анализ данных, приведенных на рис. 4 – 8, показывает, что степень взаимозависимости параметров при последовательных замерах температуры в промежуточном ковше системно возрастает. Такая закономерность обусловлена тем, что теплопотери в промежуточном ковше оказываются чрезвычайно низкими. Разница между температурами металла при первом и втором замерах сопоставима с точностью измерения погружной термопарой (см. рис. 4, 5). Заметное различие в значениях температур проявляется лишь на третьем, четвертом и пятом замерах, что находит отражение в значительном возрастании выборочного коэффициента корреляции (см. рис. 6 – 8). Как видно из приведенных рисунков, скорость охлаждения металла в промежуточном ковше оказывается самой низкой. Представляет интерес проведение оценки скорости охлаждения металла в промежуточном ковше. Для этого рассчитаем средние значения скорости охлаждения из отношения $\left(\frac{T_3 - T_7}{\tau_7 - \tau_3} \right)_{\text{ср}}$. Средняя скорость равна 0,09 °С/мин. Столь

низкая скорость охлаждения металла в промежуточном ковше обусловлена следующими причинами. Поверхность металлического расплава в промежуточном ковше защищена слоями шлакообразующей, теплоизолирующей смеси и футерованной крышкой. Поэтому оказываются минимизированными теплопотери, связанные с излучением и конвекцией. Но главное отличие от теплового состояния жидкого металла, находящегося в сталеразливочном ковше, заключается в том, что рабочая футеровка промежуточного ковша выполнена из пористого магнезильного торкрет-слоя, имеющего значительно более низкую теплопроводность относительно теплопроводности рабочего периклазоуглеродистого слоя сталеразливочного ковша. Именно этим об-

стоятельством обусловлена наиболее низкая скорость охлаждения металла в промежуточном ковше.

Ниже приведены средние скорости охлаждения жидкого металла на исследуемых стадиях транспортировки и разлива металла:

Стадия	Скорость охлаждения металла, °С/мин
Завершение обработки на АКОС – начало вакуумирования	0,60
Вакуумирование	0,82
Завершение вакуумирования – начало разлива (теоретический расчет)	0,22
Завершение вакуумирования – первый замер в промежуточном ковше	1,43
Металл в промежуточном ковше	0,09

На данном этапе становится ясной природа скачка скорости охлаждения на стадии завершения вакуумирования – первый замер в промежуточном ковше (см. рис. 3). Дело заключается в том, что жидкий металл подвержен здесь интенсивному охлаждению в период прохождения сталевыпускного канала сталеразливочного ковша, канала шиберного затвора и трубы защиты металла при разливе. Именно этим обстоятельством обусловлен скачок скорости охлаждения.

Отметим, что полученные результаты являются характерными для тех предприятий, где в технологическом цикле предусмотрена стадия вакуумирования стали. Исходные данные могут быть различными. Установленные закономерности сохраняются и в том случае, когда стадия вакуумирования отсутствует, и в общем виде распространяются и на различные способы

непрерывной разливки. Очевидно, что могут меняться конкретные значения температур жидкого металла и периоды стадий, но скорости охлаждения металла на выделенных стадиях будут приблизительно одинаковыми при выполнении описанных условий. В данной работе не указаны конкретные марки разливаемых сталей и наименования предприятий. Приведенные данные получены и обобщены при использовании в качестве теплоизолирующей и шлакообразующей смеси материала «Изотерм-1600» [23, 24], применяемом на различных предприятиях.

Выводы

Проанализированы особенности охлаждения жидкого металла, находящегося в сталеразливочном и промежуточном ковшах, на этапе, ограниченном моментом завершения обработки металла на участке АКОС и его непрерывной разливки. На указанном этапе выделены наиболее важные стадии, которые охарактеризованы интегральным показателем – скоростью охлаждения металла. Показано, что скорость охлаждения металла на указанных стадиях меняется в широких пределах и отличается более, чем на порядок. Установлены наиболее значимые факторы, влияющие на скорость охлаждения металла. К этим факторам относятся начальная температура жидкого металла после завершения обработки на АКОС, температура жидкого металла после завершения вакуумирования, наличие на поверхности жидкого металла оксидного раствора, образованного шлакообразующими смесями, наличие и эффективность теплоизолирующих смесей, а также теплоизолирующие характеристики огнеупорных футеровок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Пат. 2007109669 РФ. Способ нагрева металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах МНЛЗ / А.И. Косырев, М.В. Шилимиров, А.М. Якушев; заявлено 16.03.2007; опубликовано 27.09.2008, Бюл. № 27.
2. Пат. 2011153544 РФ. Промежуточный ковш для плазменного подгрева металла / Ю.А. Пак, Г.А. Филиппов, В.А. Углов, М.В. Глухих, М.Х. Исакаев, А.С. Тюфтяев, В.В. Галкин, С.В. Прохоров, Б.А. Сарычев, Б.В. Юречко, Д.И. Юсупов, Н.Н. Ромашева; заявлено 28.12.2011; опубликовано 27.03.2013, Бюл. № 9.
3. Пат. 2011147494 РФ. Промежуточный ковш для разлива стали с камерами для нагрева жидкого металла / В.В. Галкин, М.В. Глухих, М.Х. Исакаев, Ю.А. Пак, С.В. Прохоров, А.С. Тюфтяев, В.А. Углов, Г.А. Филиппов, Д.В. Юречко, Д.И. Юсупов; заявлено 23.11.2011; опубликовано 10.03.2013, Бюл. № 7.
4. Кузин В.И. Способы повышения энергоэффективности футеровок тепловых агрегатов // Новые огнеупоры. 2014. № 11. С. 5–8.
5. Tripashi A., Saha J.K., Singh J.B., Ajmani S.K. Numerical simulation of heat transfer phenomenon in steelmaking ladle // ISIJ International. 2012. Vol. 52. No 9. P. 1591–1600. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1591>
6. Okura T., Ahmad I., Kano M., Hasebe I.Sh., Kitada H., Murata N. High-performans prediction of molten steel temperature in tundish
1. Kosyrev A.I., Shishimirov M.V., Yakushev A.M. *Method of metal heating in steel-pouring and tundish ladle of CCM*. Patent RF no. 2007109669. *Bulleten' izobretenii*. 2008, no. 27. (In Russ.).
2. Pak Yu.A., Filippov G.A., Uglov V.A., Glukhikh M.V., Isakaev M. Kh., Tyuftayev A.S., Galkin V.V., Prokhorov S.V., Sarychev B.A., Yurechko B.V., Yusupov D.I., Romasheva N.N. *Tundish for plasma heating of metal*. Patent RF no. 2011153544. *Bulleten' izobretenii*. 2013, no. 9. (In Russ.).
3. Galkin V.V., Glukhikh M.V., Isakaev M.Kh., Pak Yu.A., Prokhorov S.V., Tyuftayev A.S., Uglov V.A., Filippov G.A., Yurechko D.V., Yusupov D.I. *Tundish for pouring steel with chambers for liquid metal heating*. Patent RF no. 2011147494. *Bulleten' izobretenii*. 2013, no. 7. (In Russ.).
4. Kuzin V.I. Ways to improve the energy efficiency of thermal units' linings. *Novye огнеупоры*. 2014, no. 11, pp. 5–8. (In Russ.).
5. Tripashi A., Saha J.K., Singh J.B., Ajmani S.K. Numerical simulation of heat transfer phenomenon in steelmaking ladle. *ISIJ International*. 2012, vol. 52, no 9, pp. 1591–1600. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1591>
6. Okura T., Ahmad I., Kano M., Hasebe I.Sh., Kitada H., Murata N. High-performans prediction of molten steel temperature in tundish

- through gray-box model // *ISIJ International*. 2013. Vol. 53. No 1. P. 76–80. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.76>
7. Sonada Sh., Murata N., Hino K., Kitada H., Kano M. A statistical model for predicting the liquid steel temoerature in ladle and tundish by bootstrap filter // *ISIJ International*. 2012. Vol. 52. No 6. P. 1086–1091. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1086>
8. Bessho N., Yamasaki H., Fujii T. Removal of inclusions from molten steel in continuous casting tundish // *ISIJ International*. 1992. Vol. 32. No 1. P. 157–163. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.157>
9. Аникеев В.В. Свойства теплоизолирующих шлакообразующих смесей и их влияние на качество стальных слитков при полупрерывном литье // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. Т. 14. № 4(5). С. 1188–1193.
10. Iida T. Equation for estimating viscosities of industrial mould fluxes // *High Temperature Materials and Processes*. 2000. Vol. 19. No. 3–4. P. 155–164. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.3-4.153>
11. Li H., San L., Ai L. The mould flux viscosity designing of high carbon steel for thin slab continuous casting // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1022. P. 48–51. <https://www.scientific.net/AMR.1022.48>
12. Brandalez E. Mould fluxes in the steel continuous casting process // *Science and Technology of Casting Processes*. 2012. No. 9. P. 205–233.
13. Пат. 2005127189 РФ. Способ теплоизоляции жидкого металла и термостат – сталеразливочный ковш для его осуществления / А.Н. Крюков; заявлено 29.08.2005; опубликовано 10.09.2007, Бюл. № 12.
14. Аксельрод Л.М., Мизин В.Г., Филяшин М.К., Шуляков Г.И. Сталеразливочный ковш – объект энергосбережения // *Новые огнеупоры*. 2002. № 3. С. 52–55.
15. Вильданов С.К., Рогалева Л.В., Пыриков А.Н. О некоторых критериях эффективности комплексных теплоизолирующих и шлакообразующих смесей // *Новые огнеупоры*. 2020. № 5. С. 16–22. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-5-16-22>
16. Трунов С.В., Конев М.В., Сарычев И.С., Чмырев И.Н. К выбору теплоизолирующей смеси для непрерывной разливки // *Новые огнеупоры*. 2020. № 10. С. 6–8.
17. Ботников С.А., Хлыбов О.С., Костычев А.Н. Разработка модели прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах в литейно-прокатном комплексе // *Сталь*. 2019. № 10. С. 7–13.
18. Grip C.-E. Simple model for prediction of temperatures in an l-shaped-tundish verification by continuous temperature measurements // *ISIJ International*. 1998. Vol. 38. No. 7. P. 704–713. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.704>
19. Fan C.-M., Hwang W.-S. Mathematical modeling of fluid flow phenomena during tundish filling and subsequent initial casting operation in steel continuous casting process // *ISIJ International*. 2000. Vol. 40. No. 11. P. 1105–1114. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.1105>
20. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. М.: Мир, 1980. 609 с.
21. Бочаров П.П., Печинкин А.В. Математическая статистика. Москва: Издательство Российского университета дружбы народов, 1994. 164 с.
22. Вильданов С.К. Оценка эффективности применения огнеупорной теплоизолирующей смеси в сталеразливочном ковше // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2021. № 5–6. С. 12–18.
23. Вильданов С.К. Исследование воздействия температуры, веса металла и огнеупорной футеровки на скорость охлаждения расплава в сталеразливочном ковше при использовании выборок ограниченного объема // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2021. № 7–8. С. 28–34.
24. Вильданов С.К. Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии «Изотерм-1600» // *Сталь*. 2018. № 9. С. 17–22.
- through gray-box model. *ISIJ International*. 2013, vol. 53, no 1, pp. 76–80. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.76>
7. Sonada Sh., Murata N., Hino K., Kitada H., Kano M. A statistical model for predicting the liquid steel temoerature in ladle and tundish by bootstrap filter. *ISIJ International*. 2012, vol. 52, no 6, pp. 1086–1091. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1086>
8. Bessho N., Yamasaki H., Fujii T. Removal of inclusions from molten steel in continuous casting tundish. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, no. 1, pp. 157–163. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.157>
9. Anikeev V.V. Properties of heat-insulating slag-forming mixtures and their influence on the quality of steel ingots at semi-continuous casting. *Izvestiya Samarского nauchnogo tsentra RAN*. 2012, vol. 14, no. 4(5), pp. 1188–1193. (In Russ.).
10. Iida T. Equation for estimating viscosities of industrial mould fluxes. *High Temperature Materials and Processes*. 2000, vol. 19, no. 3–4, pp. 155–164. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.3-4.153>
11. Li H., San L., Ai L. The mould flux viscosity designing of high carbon steel for thin slab continuous casting. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1022, pp. 48–51. <https://www.scientific.net/AMR.1022.48>
12. Brandalez E. Mould fluxes in the steel continuous casting process. *Science and Technology of Casting Processes*. 2012, no. 9, pp. 205–233.
13. Kryukov A.N. A method of thermal insulation of liquid metal and a thermostat – steel ladle for its implementation. Patent RF no. 2005127189. *Bulleten' izobretenii*. 2007, no. 12. (In Russ.).
14. Aksel'rod L.M., Mizin V.G., Filyashin M.K., Shulyakov G.I. Steel-pouring ladle as an energy-saving object. *Novye ogneupory*. 2002, no. 3, pp. 52–55. (In Russ.).
15. Vil'danov S.K., Rogalyova L.V., Pyrikov A.N. Selected performance criteria of complex heat-insulating and slag-forming mixtures. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2020, vol. 61, no. 3, pp. 253–259. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00467-3>
16. Trunov S.V., Konev M.V., Sarychev I.S., Chmyrev I.N. Selection of heat-insulating mixture for continuous casting. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021, vol. 61, no. 5, pp. 481–483. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00506-7>
17. Botnikov S.A., Khlybov O.S., Kostychev A.N. Development of a steel temperature prediction model in a steel ladle and tundish in a casting and rolling complex. *Steel in Translation*. 2019, vol. 49, no. 10, pp. 688–694. <https://doi.org/10.3103/S096709121910005X>
18. Grip C.-E. Simple model for prediction of temperatures in an l-shaped-tundish verification by continuous temperature measurements. *ISIJ International*. 1998, vol. 38, no. 7, pp. 704–713. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.704>
19. Fan C.-M., Hwang W.-S. Mathematical modeling of fluid flow phenomena during tundish filling and subsequent initial casting operation in steel continuous casting process. *ISIJ International*. 2000, vol. 40, no. 11, pp. 1105–1114. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.1105>
20. Johnson Norman L., Leone Fred C. *Statistics and Experimental Design in Engineering and the Physical Sciences*. New York, etc.: John Wiley, 1977.
21. Bocharov P.P., Pechinkin A.V. *Mathematical Statistics*. Moscow: Rossiiskii universitet druzhby narodov, 1994, 164 p. (In Russ.).
22. Vil'danov S.K. Evaluation of effectiveness of the use of a refractory heat-insulating mixture in a steel-pouring ladle. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2021, no. 5–6, pp. 12–18. (In Russ.).
23. Vil'danov S.K. Investigation of the effect of temperature, weight of metal and refractory lining on the rate of melt cooling in a steel-pouring ladle using samples of a limited volume. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2021, no. 7–8, pp. 28–34. (In Russ.).
24. Vil'danov S.K. Development and implementation of heat-insulating and slag-forming materials of Isotherm-1600 series. *Stal'*. 2018, no. 9, pp. 17–22. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Сергей Касимович Вильданов, к.т.н., доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», заместитель генерального директора, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»
E-mail: vildanov@ogneupor.net

Дмитрий Юрьевич Бондарев, инженер, ведущий специалист, ООО «ОгнеупорТрейдГрупп»
E-mail: dbondarev1971@mail.ru

Sergei K. Vil'danov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., National University of Science and Technology "MISIS", Deputy General Director, LLC "OgneuporTradeGrupp"
E-mail: vildanov@ogneupor.net

Dmitrii Yu. Bondarev, Engineer, Leading Specialist, LLC "OgneuporTradeGrupp"
E-mail: dbondarev1971@mail.ru

Вклад авторов

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

С. К. Вильданов – формирование основной концепции исследования, проведение расчетов, анализ результатов, подготовка текста, формирование выводов.

Д. Ю. Бондарев – получение экспериментальных данных, их классификация, графическое представление.

S. K. Vil'danov – formation of the main concept of the study, calculations, analysis of the results, preparation of the text, formation of conclusions.

D. Yu. Bondarev – obtaining experimental data, their classification, graphical representation.

Поступила в редакцию 02.03.2022
 После доработки 23.03.2022
 Принята к публикации 25.04.2022

Received 02.03.2022
 Revised 23.03.2022
 Accepted 25.04.2022



Оригинальная статья

УДК 621.787.4

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-344-353

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2309>



МАЯТНИКОВОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ ПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

С. А. Зайдес, Хо Минь Куан

■ Иркутский национальный исследовательский технический университет (Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83)

Аннотация. В статье рассматриваются особенности кинематики рабочего инструмента в виде кругового сектора при упрочнении маятниковым поверхностным пластическим деформированием (ППД), которое осуществляется за счет поочередных двух процессов – качение и скольжение в зоне контакта деформирующего элемента с заготовкой. Представлено прогнозирование возможности его применения для отделочно-упрочняющей обработки цилиндрических деталей типа валов и осей, описаны кинематические параметры процесса маятникового ППД в прямоугольной системе координат. На основе анализа составляющих видов движения (вращательное, поступательное, колебательное) заготовки и инструмента определены функции длины траектории, величины результирующей скорости и ускорения, позволяющие управлять технологическими параметрами и режимами процесса маятникового ППД. Достоверность кинематического анализа подтверждена результатами моделирования компьютерной программой ANSYS 19.1. Результатами динамического моделирования установлено, что в одинаковых условиях упрочнения при неподвижном положении рабочего инструмента и его противоположном вращении с заготовкой интенсивность временных напряжений увеличивается соответственно на 10 и 17 % по сравнению со схемой качения. При маятниковом ППД интенсивность временных напряжений резко увеличивается и достигает максимального значения (485 МПа). Следует отметить, что распределение временных напряжений в случае маятникового ППД носит более равномерный характер по сравнению с остальными способами. Кроме того, показана закономерность распределения интенсивности временных напряжений по глубине цилиндра, где видно, что при ППД скольжением глубина пластической деформации h имеет большее значение по сравнению с ППД качением (1,5 – 2,3 раза). В одинаковых условиях упрочнения наибольшее значение глубины упрочненных зон получается при маятниковом ППД ($h = 2,8$ мм), которое приводит к изменению физико-механических и эксплуатационных свойств более глубокого поверхностного слоя заготовки.

Ключевые слова: поверхностное пластическое деформирование, секторный рабочий инструмент, кинематика процесса упрочнения, временные напряжения, компьютерное моделирование, поверхностный слой, цилиндрическая деталь, глубина пластической деформации

Для цитирования: Зайдес С.А., Хо Минь Куан. Маятниковое поверхностное пластическое деформирование цилиндрических заготовок // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 344–353. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-344-353>

Original article

PENDULUM SURFACE PLASTIC DEFORMATION OF CYLINDRICAL BLANKS

S. A. Zaides, Ho Minh Quan

■ Irkutsk National Research Technical University (83 Lermontova Str., Irkutsk 664074, Russian Federation)

Abstract. The article discusses the features of kinematics of the working tool in form of circular sector during hardening by pendulum surface plastic deformation (SPD), which is carried out due to two successive processes – rolling and sliding in the contact zone of the deforming element with the blank. Forecasting of the possibility of its application for finishing and hardening processing of cylindrical parts such as shafts and axles is presented; the kinematic parameters of the pendulum SPD process in a rectangular coordinate system are described. Based on analysis of the components of motion types (rotational, translational, oscillatory) of the blank and tool, functions of the trajectory length, magnitude of the resulting velocity and acceleration were determined, which make it possible to control the technological parameters and modes of the pendulum SPD process. Reliability of the kinematic analysis is confirmed by the results of simulation with ANSYS 19.1 computer program. The results of dynamic modeling showed that under the same hardening conditions with a stationary position of the working tool and its opposite rotation with the blank, the intensity of temporary stresses increases by 10 % and 17 %, respectively, compared to the rolling scheme. With pendulum SPD, the intensity of temporary stresses increases sharply and reaches a maximum value (485 MPa), the distribution of which is uniform in comparison with other methods. In addition, regularity of the intensity distribution of temporary stresses over the cylinder depth is shown, where it is clear that in the case of SPD by sliding, the depth of plastic deformation h has a higher value compared to the SPD by rolling (by 1.5 – 2.3 times). Under the same hardening conditions, the highest value of the depth of the hardened zones is obtained with pendulum SPD ($h = 2.8$ mm), which leads to changes in the physical, mechanical and operational properties of the blank deeper surface layer.

Keywords: surface plastic deformation, sectorial working tool, kinematics of hardening process, temporary stresses, computer modeling, surface layer, cylindrical part, plastic deformation depth

For citation: Zaides S.A., Ho Minh Quan. Pendulum surface plastic deformation of cylindrical blanks. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 344–353. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-344-353>

ВВЕДЕНИЕ

Среди продукции черной металлургии одно из ведущих мест занимает сортовой прокат круглого поперечного сечения. Горячекатаные и холоднотянутые прутки широко используют в металлообрабатывающих отраслях машиностроения в качестве заготовки для изготовления деталей типа валов, осей, штоков, штанг и др. Особо эффективным является сортовой прокат для изготовления длинномерных нежестких валов и осей [1, 2]

При механической обработке сортового проката резанием получают качественные детали с высокой степенью точности. Однако обработка резанием, основанная на отделении материала в виде стружки, не позволяет получить качественный поверхностный слой, который в первую очередь воспринимает эксплуатационные нагрузки.

Срез и микроотрыв металла при образовании стружки непосредственным образом влияет на формирование качества поверхностного слоя. Отрыв материала в зоне образования стружки приводит к разрушению на кристаллическом уровне, что естественно влияет на механические свойства поверхностного слоя [3 – 7].

Для повышения качества поверхностного слоя, непосредственно связанного с эксплуатационными характеристиками изделий, широко применяют отделочно-упрочняющую обработку поверхностным пластическим деформированием (ППД), которая не только снижает шероховатость поверхности, но повышает твердость и формирует сжимающие остаточные напряжения в поверхностном слое [8].

Среди статических методов упрочнения можно выделить два процесса, основанные на качении и скольжении рабочего инструмента [9]. Процесс качения осуществляется обычно шариком или роликом, угловая частота вращения которых практически совпадает с угловой частотой вращения заготовки. При этом достигается высокое качество поверхности за счет сглаживания микронеровностей, однако степень упрочнения, как и остаточные напряжения, при этом невысокие.

Обкатка скольжением осуществляется в том случае, когда угловые частоты вращения детали и инструмента не одинаковые. Обычно это происходит, когда рабочий инструмент перемещается в направлении подачи, но не вращается относительно собственной центральной оси. Например, алмазное выглаживание или обкатка не вращающимся шариком. В этом случае удается получить гораздо большую степень упрочнения и более высокий уровень остаточных напряжений

сжатия, но стойкость рабочего инструмента при этом невысокая [10].

Целью данной работы является определение напряженно-деформированного состояния в очаге упругопластической деформации при качении, скольжении и комбинированном движении рабочего инструмента для оценки возможности применения нового способа упрочнения цилиндрических деталей типа валов и осей.

СПОСОБ МАЯТНИКОВОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

На взгляд авторов, наиболее перспективным направлением считается такой метод комбинированного ППД, при котором упрочнение деталей осуществляется за счет и качения и скольжения рабочего инструмента. Авторами статьи разработан способ для упрочняющей обработки наружной поверхности цилиндрических деталей, сущность которого основана на использовании маятникового движения рабочего инструмента в виде кругового сектора [11 – 12].

При маятниковом поверхностном пластическом деформировании (МППД) наружной поверхности деталей в виде тел вращения (рис. 1) детали 1 сообщают вращательное движение относительно центральной оси, рабочий инструмент прижимают к обрабатываемой поверхности с некоторым натягом t и сообщают инструменту продольную подачу в направлении, парал-

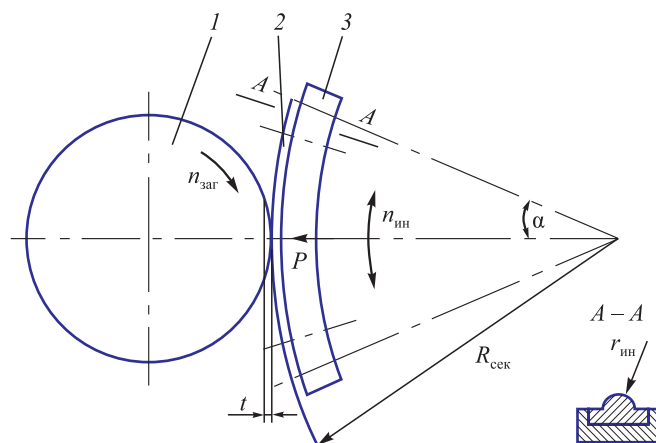


Рис. 1. Схема маятникового поверхностного пластического деформирования:

1 – заготовка; 2 – деформирующий элемент; 3 – рабочий сектор инструмента

Fig. 1. Scheme of pendulum SPD:

1 – blank, 2 – deforming element, 3 – working sector of the tool

лельном оси детали. В качестве рабочего инструмента используют круговой сектор 3 с радиусом скругления на цилиндрической поверхности 2, который жестко закрепляют на одной стороне коромысла, обеспечивающего колебательное движение с некоторым углом α .

Особенность новой кинематики деформирующего инструмента заключается в том, что поверхностное пластическое деформирование осуществляется за счет поочередных процессов качения и скольжения рабочего инструмента. Для оценки эффективности нового способа упрочнения необходимо рассмотреть кинематику процессов, происходящих при маятниковом ППД.

ВЕКТОРНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕМАТИЧЕСКИХ

ХАРАКТЕРИСТИК ППД

Анализ кинематики традиционных способов ППД является первоначальной задачей, решение которой позволяет выяснить их сравнительные характеристики, теоретически прогнозировать влияние основных факторов на эффективность процесса упрочнения и на формирование напряженно-деформированного состояния обработанных поверхностей деталей. Характер контактного воздействия рабочего инструмента на заготовку различных схем ППД определяется кинематическими показателями, такими как различные виды перемещения, скоростей и ускорений, которые возникают в процессе обработки и составляют общую кинематическую систему. Анализ кинематической системы позволяет не только определить изменение силовых параметров процесса упрочнения, но и корректировать результирующие факторы, влияющие на качество деталей [13, 14].

Для изучения кинематики способа маятникового ППД, который включает процессы качения и скольжения, проведен сравнительный анализ традиционных и широко применяемых методов: обкатывание и алмазное выглаживание. Для наглядного описания кинематических показателей процесса ППД деталей в виде тела вращения была выбрана прямоугольная система координат со следующими направлениями осей: ось X – совпадает с направлением вращения обрабатываемой заготовки, ось Y – имеет радиальное направление, ось Z – в направлении продольной подачи.

В процессе ППД различными способами с вводом дополнительных колебаний по касательной к обрабатываемой поверхности смещение рабочего инструмента за время всего процесса упрочнения t оставляет на поверхностном слое заготовки след. Его проекции на соответственных осях координат имеют следующий вид [15 – 17]:

$$\begin{cases} L_X = V_V t + A \sin(2\pi f t) \cos \beta \\ L_Y = 0 \\ L_Z = V_S t + A \sin(2\pi f t) \sin \beta, \end{cases} \quad (1)$$

где $V_V = \frac{\pi D n}{1000 \cdot 60}$ – линейная скорость вращательного

движения заготовки, м/с; $V_S = \frac{S n}{1000 \cdot 60}$ – скорость в направлении продольной подачи, м/с; f – частота колебаний рабочего инструмента, рад/с; A – амплитуда колебаний, град; β – угол между векторами линейной скорости заготовки и колебательной скорости рабочего инструмента (угол ввода колебаний); S – продольная подача, мм/об; n – число оборотов детали; D – диаметр детали, мм.

ППД по схеме качения

При движении рабочего инструмента и заготовки в одну сторону с одинаковыми угловыми скоростями процесс упрочнения осуществляется за счет плавного качения. Такая схема ППД наиболее известна среди способов обкатывания, когда в качестве деформирующего инструмента применяют, как правило, шарик или ролик. Они перемещаются вдоль обрабатываемой поверхности заготовки, совершая при этом вращение вокруг своей оси, которое совпадает с частотой вращения заготовки. Проекции составляющих траекторий рабочего инструмента при ППД по схеме качения имеют следующий вид:

$$\begin{cases} L_X = V_V t + V_{\text{и}} t \\ L_Y = 0 \\ L_Z = V_S t. \end{cases} \quad (2)$$

Поскольку рабочий инструмент и заготовка имеют одинаковую частоту вращения (см. рис. 2, а), то их проекции V_V и $V_{\text{и}}$ на ось OX располагаются в противоположных направлениях, следовательно, сумма $\overline{V_X} = 0$, а результирующая скорость $V_{\text{рез}}$ определяется в основном значением продольной скорости V_S ($V_{\text{рез}} = V_S$) (см. рис. 2, б, в).

В связи с неизменной величиной V_S при ППД по схеме качения, результирующая скорость также является постоянной как по величине, так и по направлению в течение всего процесса упрочнения. Ускорение в данном случае определяется как

$$j = \frac{dV_{\text{рез}}}{dt} = 0. \quad (3)$$

В связи с постоянством результирующей скорости (ускорение равно нулю) при ППД по схеме качения можно сделать вывод о том, что возможности управления процессом упругопластической деформации в зоне контакта инструмента с заготовкой, оказывающей непосредственное влияние на последующее формирование напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя, существенно ограничиваются. Это не обеспечивает необходимой степени упрочнения при решении определенных производственных задач.

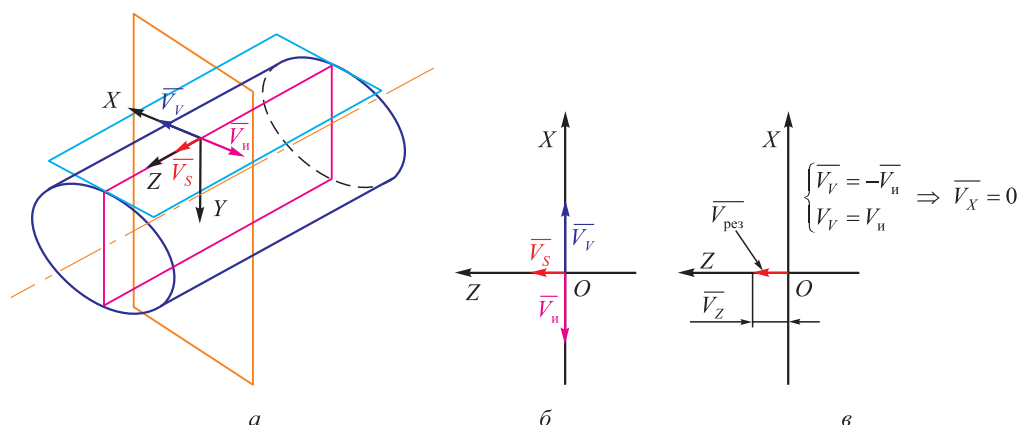


Рис. 2. Схема векторов скоростей при ППД по схеме качения:
а – размещение векторов скоростей относительно точки контакта; б – проекции векторов скоростей на выбранную систему координат;
в – диапазон изменения результирующей скорости

Fig. 2. Scheme of velocity vectors during SPD according to the rolling scheme:
а – placement of velocity vectors relative to the contact point; б – projections of velocity vectors onto the selected coordinate system;
в – range of changes in the resulting velocity

ППД по схеме скольжения

Для четкого представления особенностей кинематики процесса маятникового ППД, необходимо проанализировать еще один процесс, сущность которого основана на упрочнении ППД по схеме скольжения. Одним из наиболее распространенных способов ППД скольжением является алмазное выравнивание, характерной особенностью кинематики которого является неподвижность рабочего инструмента (см. рис. 3, а).

Составляющие траектории инструмента при ППД скольжением:

$$\begin{cases} L_X = V_V t \\ L_Y = 0 \\ L_Z = V_S t. \end{cases} \quad (4)$$

В связи с тем, что при ППД скольжением выравниватель неподвижный ($V_n = 0$), результирующая скорость равна (см. рис. 3, а, б):

$$V_{рез} = \sqrt{V_V^2 + V_S^2}; \quad (5)$$

ускорение:

$$j = \frac{dV_{рез}}{dt} = 0. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует отметить, что значение результирующей скорости изменяется в более широком диапазоне по сравнению со схемой качения, так как оно определяется не только V_S , но и значением главного движения заготовки V_V (рис. 3, в). Это увеличивает возможность управления качеством обра-

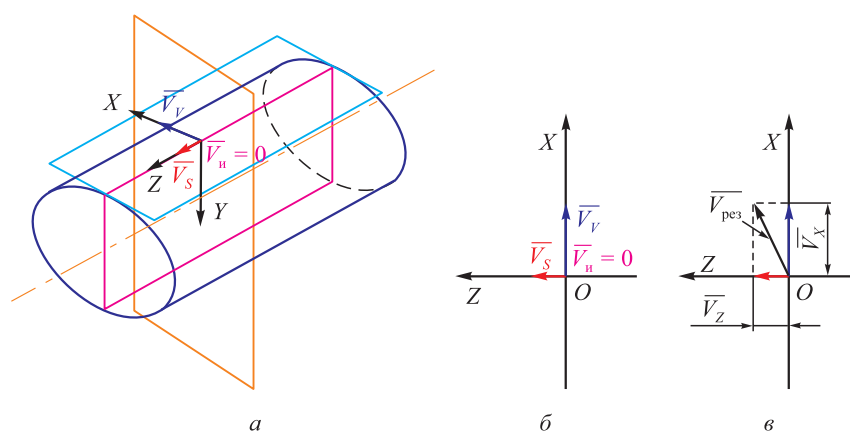


Рис. 3. Схема векторов скоростей при ППД скольжением:
а – размещение векторов скоростей; б – проекции векторов скоростей на систему координат;
в – диапазон изменения результирующей скорости рабочего инструмента

Fig. 3. Scheme of velocity vectors during sliding SPD:
а – placement of velocity vectors; б – projections of velocity vectors onto the coordinate system; в – range of changes in the resulting velocity

батываемой поверхности, процессом формирования временных и остаточных напряжений путем регулирования технологических параметров и режимов обработки. Данная информация известна на производстве, что при одинаковых условиях упрочнения ППД скольжением позволяет получить более качественную поверхность с высоким значением интенсивности напряжений сжатия по сравнению с ППД качением.

Однако результирующая скорость при ППД скольжением обладает характером, близким к случаю ППД качением (является постоянной величиной по значению и направлению), что вызывает определенные ограничения при управлении качеством поверхностного слоя данным способом упрочнения.

ППД маятниковым воздействием

В процессе маятникового ППД секториальный рабочий инструмент совершает круговое колебание в плоскости главного движения заготовки ($\beta = 0$) и уравнение (1) имеет следующий вид:

$$\begin{cases} L_X = V_V t + A \sin(2\pi f t) \\ L_Y = 0 \\ L_Z = V_S t. \end{cases} \quad (7)$$

Поскольку рабочий инструмент при маятниковом ППД совершает несколько видов движений (рис. 4), результирующая скорость равна:

$$V_{рез} = \sqrt{(V_V + V_n)^2 + V_S^2}, \quad (8)$$

где $V_n = 2\pi f A \cos(2\pi f t)$ – колебательная скорость инструмента.

Результирующая скорость в процессе маятникового ППД обладает переменным характером, обусловленным наличием ускорения, которое определяется следующим выражением:

$$j = \frac{dV_{рез}}{dt} = \frac{-2\pi^2 f^2 A \sin(2\pi f t) (V_V + V_n) + V_S}{\sqrt{(V_V + V_n)^2 + V_S^2}}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) очевидно, что результирующая скорость и ускорение являются переменными величинами, значения которых находятся в тесной зависимости от линейной скорости заготовки, колебательной скорости рабочего инструмента и величины продольной подачи. Кроме этого, наличие колебательного движения рабочего инструмента обуславливает одновременное изменение составляющих $\vec{V}_X$ и $\vec{V}_Z$, которые значительно расширяют диапазон варьирования результирующей скорости. Это позволяет управлять кинематическими параметрами процесса упрочнения, влияющими на параметры качества поверхностного слоя.

Следует отметить, что при вводе колебания в плоскость главного движения заготовки, вектор результирующей скорости $\vec{V}_{рез}$ также располагается в плоскости контакта XOZ . Это обеспечивает стабильность нормального составляющего давления и постоянный контакт рабочего инструмента с поверхностью обрабатываемой детали.

Таким образом, при маятниковом ППД сохраняется условие постоянного контакта рабочего инструмента с заготовкой. Увеличение числа факторов, влияющих на характер кинематического процесса упрочнения, расширяет возможности по усилению напряженно-деформированного состояния обрабатываемой поверхности по сравнению со схемой скольжения и качения. Кроме

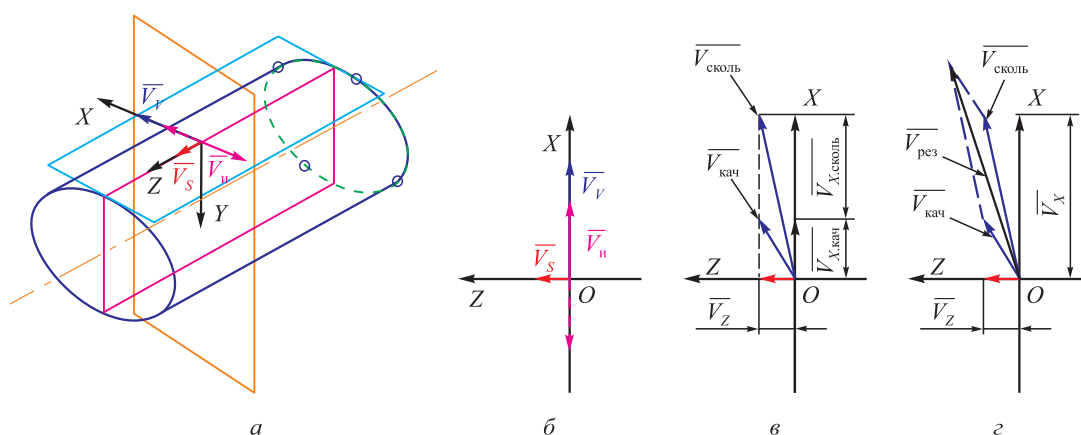


Рис. 4. Схема векторов скоростей при маятниковом ППД:

а – размещение векторов скоростей; б – проекции векторов скоростей на систему координат; в – размещение составляющей скорости скольжения и качения; г – диапазон изменения результирующей скорости

Fig. 4. Scheme of velocity vectors during pendulum SPD:

а – placement of velocity vectors; б – projections of velocity vectors onto the coordinate system; в – placement of the sliding and rolling velocity components; г – range of changes in the resulting velocity

того, широкий диапазон выбора условий обработки при применении маятникового ППД позволяет управлять микрогеометрическими и физико-механическими свойствами поверхностного слоя.

Для подтверждения результатов векторного анализа кинематических характеристик схем поверхностного упрочнения ниже рассматривается конечно-элементное моделирование, позволяющее определить напряженно-деформированное состояние (НДС) в поверхностном слое упрочненных деталей [18, 19].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАЯТНИКОВОГО ППД

Для определения НДС поверхностного слоя заготовки в результате процессов упрочнения, происходящих при маятниковом ППД, использовали компьютерное моделирование в программе Ansys Workbench 19.1, которая является одной из наиболее эффективных программ, реализующих метод конечных элементов [20, 21].

Для проведения моделирования при динамическом нагружении построены геометрические модели (рис. 5), выполненные в виде цилиндра диаметром $D_{\text{заг}}$. В качестве рабочего инструмента применяли круговой сектор $R_{\text{сек}}$ с радиусом скругления $r_{\text{ин}}$ на цилиндрической поверхности (рис. 5, а). Для выяснения закономерности распределения временных напряжений в поверхностном слое в случаях ППД по схемам качения и скольжения рабочий инструмент выполнен с удлиненным круговым сектором, представляющим собой окружность (рис. 5, б).

Характеристики образца: в качестве заготовки был использован цилиндр диаметром $D_{\text{заг}} = 20$ мм; материал (сталь 45) упругопластический, упрочняющийся, модуль упругости $E = 2 \cdot 10^5$ МПа; коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$; диаграмма деформирования материала – билинейная (предел текучести $\sigma_T = 360$ МПа, предел прочности $\sigma_B = 600$ МПа, модуль упрочнения $E_T = 1,45 \cdot 10^3$ МПа).

Характеристики инструмента: круговой сектор $R_{\text{сек}}$ с радиусом скругления $r_{\text{ин}}$ на цилиндрической поверхности (рабочий радиус инструмента $r_{\text{и}} = 5$ мм, секториальный радиус рабочего инструмента $R_{\text{сек}} = 25$ мм); материал – ВК8; модуль упругости $E = 6 \cdot 10^5$ МПа; коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$; коэффициент трения в зоне контакта рабочего инструмента с образцом $f = 0,1$.

Для определения напряженно-деформированного состояния заготовки были использованы режимы упрочнения, представленные в таблице.

Для подтверждения вышеизложенных результатов векторного анализа кинематических характеристик схем поверхностного упрочнения моделируются следующие процессы (см. рис. 5, б): ППД качением при $n_{\text{заг}} = n_{\text{ин}} = 50$ об/мин (движение II); ППД скольжением с неподвижным деформирующим инструментом (движение I); ППД скольжением с вращающимся деформиру-

рующим инструментом (движение III); ППД маятниковым воздействием (см. рис. 5, а).

На рис. 6 показаны поля распределения временных напряжений по поперечному сечению в результате ППД с разными схемами упрочнения.

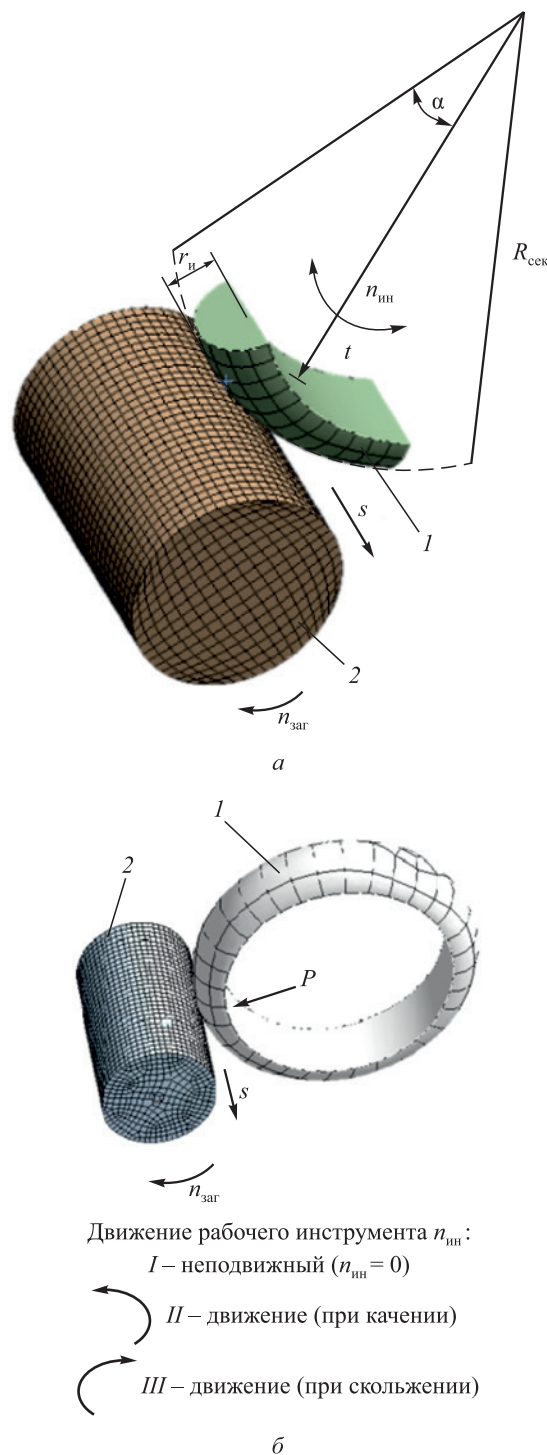


Рис. 5. Конечно-элементные модели при ППД:
а – маятниковым воздействием; б – качением, скольжением;
1 – рабочий инструмент; 2 – цилиндр диаметром $D_{\text{заг}}$

Fig. 5. Finite element models for SPD pendulum action (a);
rolling, sliding (b):
1 – working tool; 2 – cylinder with diameter $D_{\text{заг}}$

Необходимо отметить, что в результате ППД при одинаковой величине натяга t по схеме качения (см. рис. 6, *а*) значение интенсивности максимальных временных напряжений наименьшее (391 МПа). В одинаковых условиях упрочнения при неподвижном положении рабочего инструмента и его противоположном вращении с заготовкой (рис. 6, *б*, *в*) интенсивность временных напряжений увеличивается соответственно на 10 и 17 % по сравнению со схемой качения.

При введении колебания по касательной к обрабатываемой поверхности (при маятниковом ППД) интенсивность временных напряжений резко увеличивается и достигает значения 485 МПа (рис. 6, *з*). Следует отметить, что распределение временных напряжений в случае маятникового ППД носит более равномерный характер по сравнению с остальными способами.

На рис. 7 показано распределение интенсивности временных напряжений по глубине цилиндра, где на-

глядно отображается, что интенсивность напряжений уменьшается в направлении центральной зоны цилиндра. При этом в случае ППД по схеме качения и скольжения пластическая деформация происходит только до глубины 0,8 – 1,9 мм, а при маятниковом ППД до 2,8 – 2,9 мм от поверхностного слоя (см. рис. 7).

На рис. 8 показана максимальная величина пластической деформации при разных процессах деформирования. Следует отметить, что при ППД скольжением глубина пластической деформации h имеет большее значение по сравнению с ППД качением (1,5 – 2,3 раза). В одинаковых условиях упрочнения наибольшее значение глубины упрочненных зон получается при маятниковом ППД ($h = 2,8$ мм), которое приводит к изменению физико-механических и эксплуатационных свойств более глубокого поверхностного слоя заготовки.

Проведенные исследования показали, что значение интенсивности временных напряжений, формирую-

Значения базовых режимов и параметров упрочнения

Values of basic modes and hardening parameters

$n_{\text{зар.}}$, об/мин	$n_{\text{ин.}}$, дв. ход/мин (об/мин)	t , мм	s , мм/об	r_n , мм	$R_{\text{сек}}$, мм	α , град
50	150 (50)	0,1	0,1	5	25	30

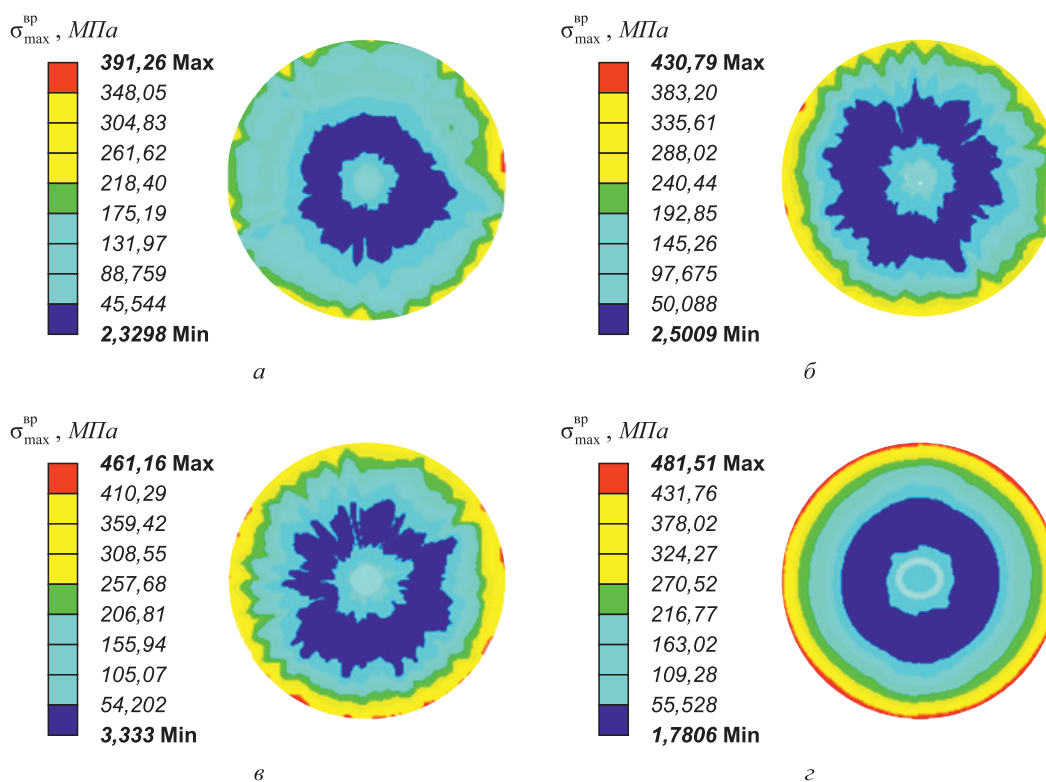


Рис. 6. Распределение временных напряжений по поперечному сечению цилиндра: *а* – при качении; *б* – при скольжении с неподвижным рабочим инструментом; *в* – при скольжении с вращением рабочего инструмента; *з* – при маятниковом ППД

Fig. 6. Distribution of temporary stresses over the cross section of the cylinder: *a* – when rolling; *b* – when sliding with a fixed working tool; *v* – when sliding with rotation of the working tool; *z* – with pendulum SPD

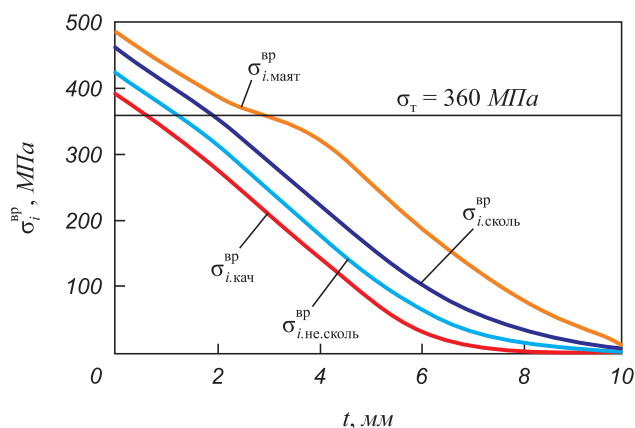


Рис. 7. Распределение интенсивности временных напряжений по глубине цилиндра

Fig. 7. Distribution of the temporary stresses intensity over the cylinder depth

щихся непосредственно в результате обработки ППД, находятся в тесной зависимости от кинематики рабочего инструмента. При этом маятниковое ППД, при котором рабочий инструмент в виде кругового сектора совершает наиболее сложную кинематику при воздействии на обрабатываемую поверхность цилиндра, создает наибольшее значение интенсивности временных напряжений.

Выводы

Проведенный теоретический и кинематический анализ схемы маятникового ППД, составляющих ее процессов (качение и скольжение) и результаты компьютерного моделирования позволяют сделать следующие выводы.

Характерной чертой кинематики маятникового ППД является наличие двух процессов – качение и скольжение рабочего инструмента, которые создают в зоне контакта с заготовкой переменные по величине и направлению векторы скорости и ускорения, что дает воз-

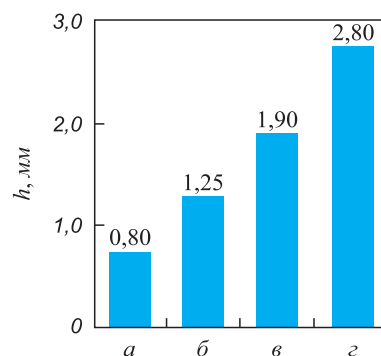


Рис. 8. Глубина пластической деформации при ППД: а – при качении; б – при скольжении с неподвижным рабочим инструментом; в – при скольжении с вращением рабочего инструмента; з – при маятниковом ППД

Fig. 8. Depth of plastic deformation during SPD: а – when rolling; б – when sliding with a fixed working tool; в – when sliding with rotation of the working tool; з – with pendulum SPD

можность управления технологическими параметрами обработки. Наличие регулируемых параметров и режимов рабочего инструмента увеличивает технологические возможности по регулированию напряженным состоянием поверхностного слоя.

Достоверность кинематического анализа подтверждается результатами конечно-элементного моделирования, по которым видно, что интенсивность временных напряжений зависит от сложности кинематики рабочего инструмента. Наиболее сложную кинематику рабочего инструмента имеет способ маятникового ППД, который обеспечивает необходимую степень упрочнения без повышения величины натяга.

При одинаковых условиях упрочнения интенсивность временных напряжений при маятниковом ППД имеет наибольшее значение (485 МПа), которое больше в 1,05 – 1,25 раза по сравнению с ППД скольжением и качением. Глубина пластической зоны h составляет 2,8 мм, что больше в 2,8 – 3,5 раза по сравнению с упрочнением по схеме качения и скольжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Сталь качественная и высококачественная, сортовой и фасонный прокат и калиброванная сталь. В 2-х частях. Москва: Издательство стандартов, 1985. 600 с.
2. Хорольский Д.Ю. Справочник по сортовому прокату. Харьков: Металлика, 2004. 300 с.
3. Nie N., Su L., Deng G., Li H., Yu H., Tieu A.K. A review on plastic deformation induced surface/interface roughening of sheet metallic materials // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15. P. 6574–6607. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.087>
4. Отений Я.Н., Привалов Н.И., Щеголев Н.Г., Муравьев О.П., Ткачева Ю.О. Особенности формирования глубины упрочнения при обработке деталей поверхностным пластическим деформированием // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 12(3). С. 452–455.
5. Wu I., Liu H., Wei P., Lin Q., Zhou S. Effect of shot peening coverage on residual stress and surface roughness of 18CrNiMo7-6 steel // *Quality and High-Quality Steel, Sectional and Shaped Rolled Stock and Calibrated Steel*. In 2 parts. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1985, 600 p. (In Russ.).
5. Khorol'skii D.Yu. *Reference Book on Sectional Rolled Stock*. Kharkiv: Metallika, 2004, 300 p. (In Russ.).
5. Nie N., Su L., Deng G., Li H., Yu H., Tieu A.K. A review on plastic deformation induced surface/interface roughening of sheet metallic materials. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021, vol. 15, pp. 6574–6607. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.087>
5. Otanii Ya.N., Privalov N.I., Shchegolev N.G., Murav'ev O.P., Tkacheva Yu.O. Peculiarities of hardening depth formation in the processing of parts by surface plastic deformation. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2016, no. 12(3), pp. 452–455. (In Russ.).
5. Wu I., Liu H., Wei P., Lin Q., Zhou S. Effect of shot peening coverage on residual stress and surface roughness of 18CrNiMo7-6 steel.

- International Journal of Mechanical Sciences. 2020. Vol. 183. Article 105785. <https://doi.org/10.1016/j.jmecsci.2020.105785>
6. Блюменштейн В.Ю., Смелянский В.М. Механика технологического наследования на стадиях обработки и эксплуатации деталей машин. Москва: Машиностроение, 2007. 399 с.
7. Parasiz S.A., Kutucu Y.K., Karadag O. On the utilization of Sachs model in modeling deformation of surface grains, for micro/meso scale deformation processes // Journal of Manufacturing Processes. 2021. Vol. 68. P. 1086–1099. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.033>
8. Кабатов А.А. Анализ финишных методов обработки поверхностным пластическим деформированием // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. 2013. № 58. С. 49–54.
9. Ежелев А.В., Бобровский И.Н., Лукьянов А.А. Анализ способов обработки поверхностно-пластическим деформированием // Фундаментальные исследования. 2012. № 6. Ч. 3. С. 642–646.
10. Li S., Kim D.K., Benson S. The influence of residual stress on the ultimate strength of longitudinally compressed stiffened panels // Ocean Engineering. 2021. Vol. 231. Article 108839. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2021.108839>
11. Пат. 2757643 RU. Способ поверхностно-пластического деформирования наружной поверхности детали в виде тела вращения / Зайдес С.А., Хо Минь Куан; заяв. 04.02.2021; опубл. 19.10.2021.
12. Зайдес С.А., Хо Минь Куан. Маятниковое поверхностное пластическое деформирование при отделочно-упрочняющей обработке цилиндрических деталей транспортной техники // Международный сборник научных трудов. Якутск, 2021. С. 152–157.
13. Zhou C., Jiang F., Xu D., Guo C., Zhao C., Wang Z., Wang J. A calculation model to predict the impact stress field and depth of plastic deformation zone of additive manufactured parts in the process of ultrasonic impact treatment // Journal of Materials Processing Technology. 2020. Vol. 280. Article 116599. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116599>
14. Ma C., Suslov S., Ye C., Dong Y. Improving plasticity of metallic glass by electropulsing-assisted surface severe plastic deformation // Materials & Design. 2019. Vol. 165. Article 107581. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107581>
15. Rakhimyanov Kh., Gileta V., Samul A. Kinematics of ultrasonic processing // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 971. Article 022054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/971/2/022054>
16. Семенова Ю.С., Самуль А.Г., Мажуга А.Г. Применение ультразвукового поверхностного пластического деформирования при модификации поверхностного слоя // Упрочняющие технологии и покрытия. 2020. Т. 16. № 5. С. 200–204. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-5-200-204>
17. Рахимьянов Х.М., Гилета В.П., Самуль А.Г. Обеспечение микрогеометрического состояния поверхности деталей, выполненных из пластичных материалов, ультразвуковой обработкой // Упрочняющие технологии и покрытия. 2020. Т. 16. № 6. С. 256–259. <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-6-256-259>
18. Mahalov M.S., Blumenstein V.Yu. Finite element surface layer inheritable condition residual stresses model in surface plastic deformation processes // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2016. Vol. 126. No. 1. Article 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/126/1/012004>
19. Ablicieva I., Plyatsuk L., Roi I., Chekh O., Gabbassova S., Zaitseva K., Lutsenko S. Study of the oil geopermeation patterns: A case study of ANSYS CFX software application for computer modeling // Journal of Environmental Management. 2021. Vol. 287. Article 112347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112347>
- International Journal of Mechanical Sciences. 2020, vol.183, article 105785. <https://doi.org/10.1016/j.jmecsci.2020.105785>
6. Blyumenshtein V.Yu., Smelyanskii V.M. *Mechanics of Technological Inheritance at the Stages of Processing and Operation of Machine Parts*. Moscow: Mashinostroenie, 2007, 399 p. (In Russ.).
7. Parasiz S.A., Kutucu Y.K., Karadag O. On the utilization of Sachs model in modeling deformation of surface grains, for micro/meso scale deformation processes. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021, vol. 68, pp. 1086–1099. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.033>
8. Kabatov A.A. Analysis of finishing methods of processing by surface plastic deformation. *Otkrytye informatsionnye i komp'yuternye integrirovannye tekhnologii*. 2013, no. 58, pp. 49–54. (In Russ.).
9. Ezhelev A.V., Bobrovskii I.N., Luk'yakov A.A. Analysis of methods of processing by surface-plastic deformation. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2012, no. 6, part 3, pp. 642–646. (In Russ.).
10. Li S., Kim D.K., Benson S. The influence of residual stress on the ultimate strength of longitudinally compressed stiffened panels. *Ocean Engineering*. 2021, vol. 231, article 108839. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2021.108839>
11. Zaides S.A., Ho Minh Quan. *Method for surface plastic deformation of outer surface of a part in form of rotation body*. Paten RF no 2757643. MPK B24B 39/04. *Bulleten' izobretenii*. 2021. (In Russ.).
12. Zaides S.A., Ho Minh Quan. Pendulum surface plastic deformation during finishing and hardening treatment of cylindrical parts of transport equipment. In: *Coll. of Sci. Papers*. Yakutsk, 2021, pp. 152–157. (In Russ.).
13. Zhou C., Jiang F., Xu D., Guo C., Zhao C., Wang Z., Wang J. A calculation model to predict the impact stress field and depth of plastic deformation zone of additive manufactured parts in the process of ultrasonic impact treatment. *Journal of Materials Processing Technology*. 2020, vol. 280, article 116599. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116599>
14. Ma C., Suslov S., Ye C., Dong Y. Improving plasticity of metallic glass by electropulsing-assisted surface severe plastic deformation. *Materials & Design*. 2019, vol. 165, article 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107581>
15. Rakhimyanov Kh., Gileta V., Samul A. Kinematics of ultrasonic processing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020, vol. 971, article 022054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/971/2/022054>
16. Semenova Yu.S., Samul' A.G., Mazhuga A.G. The use of ultrasonic surface plastic deformation in the modification of the surface layer. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2020, vol. 16, no. 5, pp. 200–204. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-5-200-204>
17. Rakhimyanov Kh.M., Gileta V.P., Samul' A.G. Ensuring the microgeometric state of the surface of parts made of plastic materials by ultrasonic treatment. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2020, vol. 16, no. 6. pp. 256–259. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/1813-1336-2020-16-6-256-259>
18. Mahalov M.S., Blumenstein V.Yu. Finite element surface layer inheritable condition residual stresses model in surface plastic deformation processes. *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*. 2016, vol. 126, no. 1, article 012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/126/1/012004>
19. Ablicieva I., Plyatsuk L., Roi I., Chekh O., Gabbassova S., Zaitseva K., Lutsenko S. Study of the oil geopermeation patterns: A case study of ANSYS CFX software application for computer modeling. *Journal of Environmental Management*. 2021, vol. 287, article 112347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112347>

20. Rayhan S.B., Rahman M.M. Modeling elastic properties of unidirectional composite materials using ANSYS Material Designer // *Procedia Structural Integrity*. 2020. Vol. 28. P. 1892–1900. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.11.012>
21. Qiu P., Meng B., Xu S., Rong Y., Yan J. Evolution and control of deformation mechanisms in micro-grooving of Zr-based metallic glass // *Journal of Manufacturing Processes*. 2021. Vol. 68. Part A. P. 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.012>
20. Rayhan S.B., Rahman M.M. Modeling elastic properties of unidirectional composite materials using ANSYS Material Designer. *Procedia Structural Integrity*. 2020, vol. 28, pp. 1892–1900. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.11.012>
21. Qiu P., Meng B., Xu S., Rong Y., Yan J. Evolution and control of deformation mechanisms in micro-grooving of Zr-based metallic glass. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021, vol. 68, part A, pp. 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.012>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Семен Азикович Зайдес, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой машиностроительных технологий и материалов, Иркутский национальный исследовательский технический университет
E-mail: zsa@istu.edu

Хо Минь Куан, аспирант кафедры материаловедения, сварочных и аддитивных технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет
ORCID: 0000-0002-0488-0290
E-mail: minhquanho2605@gmail.com

Semen A. Zaides, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair “Engineering Technology and Materials”, Irkutsk National Research Technical University
E-mail: zsa@istu.edu

Ho Minh Quan, Postgraduate of the Chair of Materials Science, Welding and Additive Technologies, Irkutsk National Research Technical University
ORCID: 0000-0002-0488-0290
E-mail: minhquanho2605@gmail.com

Поступила в редакцию 24.02.2022
После доработки 20.04.2022
Принята к публикации 25.04.2022

Received 24.02.2022
Revised 20.04.2022
Accepted 25.04.2022



Оригинальная статья

УДК 669.184:004.942

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-354-364

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2310>



РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА ВЕРХНЕЙ КОНВЕРТЕРНОЙ ФУРМЫ

О. А. Жульковский, С. П. Пантейков, И. И. Жульковская

Днепропетровский государственный технический университет (Украина, 51918, Каменское, Днепропетровская область, ул. Днепропетровская, 2)

Аннотация. С целью выполнения актуальной и экономически обоснованной задачи определения соответствия входных технологических параметров определенным критериям безопасности ведения конвертерной плавки на основе математического моделирования и объектно-ориентированного программирования разработана компьютерная информационно-моделирующая система прогнозирования (ИМСП) теплового режима ствола верхней фурмы (СВФ) кислородного конвертера. Программа создана в виде Windows-ориентированного приложения путем уточнения ранее разработанной математической модели температурного режима ствола верхней конвертерной фурмы с использованием объектно-ориентированного языка программирования C# в IDE Microsoft Visual Studio 2019. Математическая модель предусматривает решение дифференциального уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах (двумерная постановка) с заданием начальных (распределение температур в расчетной области) и граничных условий II и III рода (соответственно на наружной и внутренней поверхности СВФ). Конечно-разностную аппроксимацию уравнения теплопроводности и граничных условий получали интегро-интерполяционным методом (методом баланса). Для расчета температурного поля использовался численный метод прогонки (модифицированный метод Гаусса) и безусловно устойчивая неявная схема. Теплофизические величины получали аппроксимацией соответствующих табличных значений. Приложение не выдвигает особых требований к компьютерной инфраструктуре, функционирует локально (без необходимости доступа к Internet), не требует специальных навыков для работы с ним, имея интуитивный пользовательский интерфейс: рабочее поле программы состоит из трех окон (разделов), в которых отображаются результаты расчета теплового режима СВФ. Разработанная ИМСП позволяет оценивать конструктивные и технологические параметры работы верхнего дутьевого устройства в качестве критерия его безопасной эксплуатации. Ее применение в режиме «советчика» создает условия для оптимального проектирования верхних кислородных фурм с рациональной системой водяного охлаждения. Целью является обеспечение надлежащего теплового режима СВФ на протяжении всего времени эксплуатации, а также безаварийной работы продувочного устройства, что особенно актуально для условий конвертерных цехов Украины, оборудованных устаревшими конструкциями верхних фурм с низкой стойкостью.

Ключевые слова: система прогнозирования, математическая модель, конвертирование, верхняя фурма, кислородный конвертер, язык программирования, процесс теплообмена, компьютерная программа

Для цитирования: Жульковский О.А., Пантейков С.П., Жульковская И.И. Разработка информационно-моделирующей системы прогнозирования теплового режима верхней конвертерной фурмы // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 354–364.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-354-364>

Original article

INFORMATION-MODELING FORECASTING SYSTEM FOR THERMAL MODE OF TOP CONVERTER LANCE

O. A. Zhul'kovskii, S. P. Panteikov, I. I. Zhul'kovskaya

■ Dniprovsky State Technical University (2 Dneprostroevskaya Str., Kamenskoe, Dnipropetrovsk Region 51918, Ukraine)

Abstract. On basis of mathematical modeling and object-oriented programming, a computer information-modeling forecasting system (IMFS) for thermal mode of top lance barrel (TLB) of oxygen converter was developed in order to fulfill the urgent and economically feasible task of determining the compliance of input technological parameters with certain safety criteria for conducting converter melting. The program was created in the form of a Windows-oriented application by refining the previously developed mathematical model of the temperature mode of the top converter lance barrel using the object-oriented programming language C# in Microsoft Visual Studio 2019 IDE. The mathematical model provides the solution of differential heat conduction equation in cylindrical coordinates (two-dimensional formulation) with assignment of the initial (temperature distribution in the computational domain) and boundary conditions of the II and III kind (respectively, on the outer and inner surfaces of the TLB). The finite-

difference approximation of the heat conduction equation and boundary conditions was obtained by the integro-interpolation method (balance method). A numerical sweep method (modified Gauss method) and an unconditionally stable implicit scheme were used to calculate the temperature field. Thermophysical values were obtained by approximating the corresponding tabular values. The application does not put forward special requirements for the computer infrastructure, operates locally (without the need for access to Internet), does not require special skills to work with it, having an intuitive user interface: the working area of the program consists of three windows (sections), in which the results of calculating the thermal mode of the TLB are displayed. The developed IMFS allows evaluating the design and technological parameters of the top blowing device as a criterion for its safe operation. Its application in the “advisor” mode ensures the optimal design of the top oxygen lances with a rational water cooling system in order to ensure the proper thermal mode of the TLB throughout the entire operation period, as well as trouble-free operation of the blowing device, which is especially important for the conditions of converter shops in Ukraine equipped with outdated designs of top lances with low service life.

Keywords: forecasting system, mathematical model, conversion, top lance, oxygen converter, programming language, heat exchange process, computer program

For citation: Zhul'kovskii O.A., Panteikov S.P., Zhul'kovskaya I.I. Information-modeling forecasting system for thermal mode of top converter lance. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 354–364. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-354-364>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эффективное и безаварийное проведение конвертерной плавки осуществляется благодаря непрерывному контролю над технологическим процессом и его корректировке, что возможно только при наличии непрерывной или дискретной информации о параметрах сталеплавильной ванны и, в первую очередь, о содержании углерода и температуре металла. Знание этих параметров позволяет вносить необходимые коррективы по ходу плавки и, тем самым, получать высокую точность конечных результатов конвертерного передела.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТКИ

КОМПЬЮТЕРНЫХ СИСТЕМ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Известные литературные источники свидетельствуют об отсутствии информации о едином программном обеспечении (ПО) систем по управлению конвертерной плавкой, хотя ПО для отдельных подсистем процесса внедряется довольно часто.

Так, на конвертерах № 1 – 3 ОАО «Северсталь» (Россия) введены в эксплуатацию измерительные зонды, осуществляющие многократные замеры температуры, окисленности, содержания углерода, уровня ванны и отбор проб металла во время продувки без повалки конвертера. В качестве SCADA-пакета для разработки ПО данной системы выбрано InTouch v.7.1 (Wonderware). Система управляется через главное рабочее окно, при этом в дополнительном рабочем окне предусмотрена возможность оперативного отслеживания заданных технологических параметров плавки [1].

Для сталеплавильных агрегатов № 1, 3 конвертерного цеха ОАО «ММК им. Ильича» (Украина) разработана и внедрена в производство система управления электроприводами конвертера с удобным пользовательским интерфейсом оператора [2]. С целью отображения информации о состоянии системы управления приводами в помещении машинного зала предусмотрено автоматизированное рабочее место (АРМ), оборудованное SCADA-системой Monitor Pro, а также системой регистрации быстрых процессов OSC.

Разработанная система [2] позволяет архивировать информацию о состоянии электроприводов с возможностью последующего ее просмотра. Для оповещения оператора конвертера о нештатных ситуациях, а также для выдачи информации о текущих значениях параметров приводов, углах поворота конвертера и местах нахождения фурм на главном пульте управления (ГПУ) предусмотрен графический терминал (панель оператора Magelis). Связь между контроллерным комплексом системы управления и терминалами электрика и оператора обеспечивается отказоустойчивой промышленной сетью RS-485 по протоколу Modbus+.

В условиях конвертерного цеха ПАО «Енакиевский металлургический завод» (Украина) на агрегате № 2 введена в эксплуатацию АСУТП «мокрой» газоочистки реконструированного газоотводящего тракта, оборудованная АРМ оператора с соответствующим ПО. Система разработана на базе Simatic WinCC v.7.0 SP2 с человеко-машинным интерфейсом, позволяющим наблюдать весь путь отходящих газов до свечи дожигания на дымовой трубе. Оператор имеет возможность при необходимости осуществлять мониторинг и управление технологическим процессом с помощью мнемосхем, представленных на соответствующей системе АРМ [3].

Дефицит на рынке подобного ПО объясняется как сложностью такого рода разработок из-за нестационарности технологического процесса плавки и нестабильности шихтовки конвертеров даже в условиях одного цеха, так и фактором коммерческой тайны.

Серьезную опасность в конвертерном производстве представляют выбросы металла и шлака, связанные с увеличением доли легковесного лома в шихте конвертеров, а также в результате неточного и, зачастую, неумелого управления процессом. Они являются одной из наиболее типичных экстремальных ситуаций при продувке, представляют опасность для персонала цеха, приводят к потерям металла и проведению дополнительных работ по устранению последствий аварии. Очевидна потребность в эффективных методах прогноза выбросов, которые до настоящего времени практически не разработаны.

Существует множество способов прогнозирования и управления режимом продувки с целью предотвращения

ния выбросов, основанных на акустическом контроле процесса, контроле вибрации верхней фурмы и состава отходящих газов, определении вязкости шлака, измерении электрического потенциала на фурме и определении некоторых других параметров плавки. Однако данные методы не нашли широкого применения ввиду их недостаточной надежности, обусловленной, в частности, использованием малого количества информации о процессе.

Зачастую более точно спрогнозировать возможный выброс способен сам оператор конвертерной установки (оператор-дистрибуторщик), используя для этого не только объективную, но и субъективную информацию о процессе, поступающую непосредственно с конвертера и не имеющую отображения на приборах. В связи с тем, что не существует специальных методов обучения дистрибуторщиков управлению продувкой и прогнозированию выбросов, а также других возможных аварийных ситуаций, эффективность деятельности каждого конкретного оператора резко отличается друг от друга в результате их различной квалификации и часто определяется опытом и человеческим фактором.

Исходя из сказанного, в данном направлении ведется работа по созданию специальных тренажерных систем для обучения и повышения квалификации операторов конвертерных установок с целью получения ими устойчивых практических навыков управления плавкой.

Так, известны тренажерные комплексы типа «Сталевар» и «Конвертерщик» [4], «Кислородно-конвертерный процесс» [5], «Sike: Выплавка стали в конвертере» [6] и др. Их основными задачами являются:

- формирование умения и навыков управления плавкой на основе теоретических знаний при различных технологических режимах процесса и их совершенствование с помощью машинного эксперимента (имитации процесса на моделях-имитаторах, входящих в состав тренажера);

- анализ плавов с нарушениями технологии и с отклонениями от оптимальных режимов и т. п.

Это позволило значительно повысить уровень квалификации операторов-дистрибуторщиков и работать у них способность принятия оперативных и правильных решений по недопущению аварийных ситуаций в цехе.

Кроме программ-тренажеров, известны также ПО и другие разработки, используемые в режиме «советчика». Таковыми являются, например, программный комплекс [7] и математические модели [8], на базе которых можно реализовать общее управление конвертерной плавкой.

Также известна математическая модель [9], основной задачей которой является прогнозирование текущего содержания углерода в ванне в процессе конвертерной плавки при различных начальных условиях. Использование данной модели в конкретном техноло-

гическом процессе в режиме «советчика сталевара» позволяет повысить качество выплавляемой стали и технико-экономические показатели конвертерного цеха в целом.

Кроме того, ведутся работы [10 – 35] по созданию различных компьютерных моделей для прогнозирования определенных параметров конвертерной плавки.

Так, разработано ПО [10], реализующее метод расчета параметров выплавки стали в кислородном конвертере с верхней подачей дутья, позволяющее прогнозировать параметры плавки при изменении ее начальных и конечных условий, а также определять значение неконтролируемых воздействий на процесс в структурированной области базы данных. Разработаны динамические математические модели, дающие возможность осуществлять такое прогнозирование [11, 12].

Для прогнозирования технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидерита разработана математическая модель с использованием электронных таблиц Microsoft Excel [13], позволяющая определять как контролируемые (расходы чугуна, лома, извести, доломита, кислорода и других материалов, составы металла и шлака и др.), так и неконтролируемые параметры процесса (степень окисления углерода и дожигания CO до CO₂, потери железа и теплоты и др.).

Установление прогнозных значений распределенной твердости стали стало возможным благодаря разработанной модели [14] определения зависимости твердости стали от ее химического состава в процессах выплавки стали.

Известно также множество математических моделей, позволяющих прогнозировать:

- температуру конвертерной стали в конце продувки [15, 16] и чугуна на выпуске из доменной печи [17];
- температуру и содержание углерода в металле по окончании продувки [18 – 20];
- состав расплава в конвертере по ходу продувки [21];
- содержание химических элементов в готовой стали [22];
- температуру и состав шлаковой и металлической фаз во время продувки [23, 24];
- изменение состава шлака и металла в ходе процесса [25];
- поведение фосфора в ходе продувки [26];
- химизм протекающих процессов [27];
- степень дожигания отходящего газа [28] и его состав [29];
- скорость газовых потоков [30];
- гидро- и газодинамику продуваемой конвертерной ванны [31] и ее обезуглероживание [32];
- расплавление твердых шихтовых материалов (лома) в конвертере [33, 34];
- эффективность разбрызгивания шлака в зависимости от его вязкости [35] и др.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Безопасность современного сталеплавильного производства во многом определяется техническим ресурсом применяемых тепловых агрегатов. Для надлежащей работы этих агрегатов необходим непрерывный контроль состояния их рабочих частей, механизмов и устройств: футеровки, дутьевых фурм (верхних, донных и др.), других частей, вспомогательных устройств и механизмов. Также требуется своевременное осуществление ремонтных и восстановительных работ по обеспечению длительной и безаварийной эксплуатации тепловых агрегатов в целом [36 – 40].

В этом направлении заслуживает особого внимания разработанная АСУТП для анализа состояния огнеупорной футеровки и решения задачи ресурсосберегающего управления сталеплавильным процессом при минимизации расхода огнеупоров рабочего слоя футеровки конвертера. Это позволило путем прогнозирования повысить ресурс безаварийной работы конвертеров, а также улучшить качество продукции сталеплавильного производства по химическому составу и внутренней структуре [41].

Таким образом, разработка систем прогнозирования, позволяющих на базе численных моделей технологического процесса определять соответствие входных технологических параметров определенным критериям безопасности ведения конвертерной плавки, является актуальной и экономически обоснованной задачей.

Наличие систем прогнозирования теплового режима ствола верхней продувочной фурмы в процессе плавки в кислородном конвертере предусматривает поддержание оптимального теплового режима применяемых верхних дутьевых устройств в течение всего времени продувки расплава и последующего простоя с целью повышения их стойкости и, соответственно, срока эксплуатации, а также их безаварийной работы. Особенно это актуально для условий горно-металлургической отрасли Украины, где многие конвертерные цехи оборудованы устаревшими конструкциями верхних водоохлаждаемых фурм, которые не удовлетворяют техническим и технологическим требованиям [42] и имеют сварные фурменные головки с низкой стойкостью [43].

Кроме того, такие прогнозирующие компьютерные системы позволяют еще на стадии проектирования верхнего дутьевого устройства определить оптимальные конструктивные и технологические параметры используемых фурм (параметры зазоров для подачи охладителя, толщину и материал труб, расход и температуру воды и др.).

Аналитический обзор литературных источников показывает полное отсутствие таких прогнозирующих систем, кроме единственного исследования [44], результаты которого могут быть использованы с целью проектирования конструкции погружной фурмы для осуществления барботажа жидкой стали аргоном.

Поэтому основной задачей работы является создание компьютерной информационно-моделирующей системы прогнозирования (ИМСП) теплового режима ствола верхней фурмы (СВФ) кислородного конвертера во время ее эксплуатации на основе математического моделирования и объектно-ориентированного программирования. В качестве критерия безопасной эксплуатации дутьевого устройства оцениваются конструктивные и технологические параметры его работы. Основой для создания указанной ИМСП явилась ранее разработанная [45] и уточненная математическая модель температурного режима СВФ.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

Для компьютерной модели принята традиционная технологическая схема эксплуатации верхней дутьевой фурмы кислородного конвертера, когда определенную часть времени продувочное устройство находится в полости агрегата для осуществления продувки расплава, а в межплавочный период и для технологических нужд, извлекается из конвертера. На протяжении всего цикла эксплуатации фурма охлаждается водой.

Схема устройства, а также принятая в задаче система координат представлены на рис. 1. Как видно, СВФ рас-

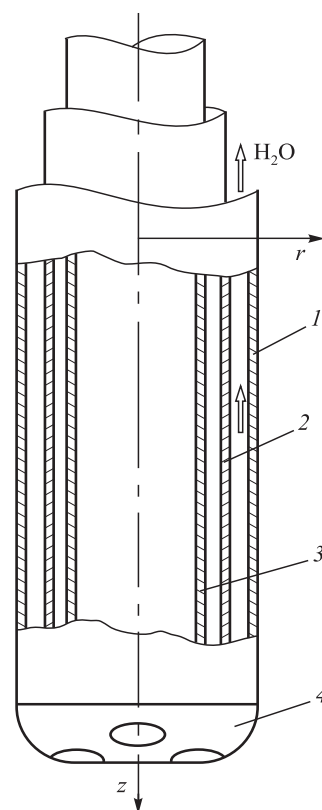


Рис. 1. Схема верхней фурмы и выбранная система координат:

1 – наружная труба; 2 – разделительная труба;
3 – внутренняя труба; 4 – наконечник (головка)

Fig. 1. Schematic of the top lance and the selected coordinate system:

1 – outer pipe; 2 – dividing pipe; 3 – inner pipe; 4 – tip (head)

смачивается как полый прямой круговой цилиндр, ось которого совпадает с осью симметрии самого устройства, что позволяет применить цилиндрическую аппроксимацию (двумерная сетка, цилиндрические координаты) по отношению к его геометрическому описанию.

При постановке задачи сделаны следующие допущения.

Процесс плавки условно разделен на два периода: продувка (нагрев устройства) и простой (охлаждение устройства). Продолжительность каждого из указанных периодов, а также количество этих циклов определяется, в основном, технологической инструкцией.

Принято, что шлако-металлический гарнисаж (настыль) на поверхности СВФ отсутствует, и на протяжении всего процесса (продувка + простой) на наружной поверхности устройства имеет место сложный радиационно-конвективный теплообмен. На внутренней поверхности СВФ учитывается теплоотдача при турбулентном режиме течения охлаждающей воды. Верхняя и нижняя торцевые части рассматриваемого цилиндра считаются условно теплоизолированными.

Модель не предусматривает изменений геометрических параметров расчетной области, связанных с износом рабочих поверхностей, а также с процессом настылеобразования.

С учетом перечисленных выше условий и в соответствии с принятой в задаче системой координат, а также ввиду отсутствия внутренних источников теплоты, температурное поле конструкции описывается следующим дифференциальным уравнением теплопроводности:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (1)$$

дополненным граничными условиями:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_t = 0; \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_b = 0; \quad (2.2)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_i = \bar{\alpha}_{\text{H}_2\text{O}} (T_i - T_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (2.3)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_e = k q_\Sigma + (1 - k) \alpha_\Sigma (T_e - T_0), \quad (2.4)$$

где ρ – плотность, кг/м³; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); T – температура, К; τ – время, с; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); $\bar{\alpha}_{\text{H}_2\text{O}}$ – средний коэффициент теплоотдачи воды, Вт/(м²·К); α_Σ – суммарный коэффициент теплоотдачи наружной боковой поверхности СВФ, Вт/(м²·К); T_i – температура внутренней поверхности СВФ, К; $T_{\text{H}_2\text{O}}$ – температура воды в наружном контуре фурмы, К; T_e – температура наружной поверх-

ности СВФ, К; T_0 – начальная температура набегающего потока вдали от поверхности теплообмена (здесь – температура окружающей среды у наружной боковой поверхности СВФ), К; q_Σ – суммарная плотность теплового потока для наружной боковой поверхности СВФ во время продувки ($k = 1$) или простоя ($k = 0$), Вт/м².

Присутствующие в уравнениях (2.1) – (2.4) индексы: t (от *top* – верхняя), b (от *bottom* – нижняя), i (от *internal* – внутренняя); e (от *external* – наружная) обозначают соответствующую поверхность дутьевого устройства, участвующую в теплообмене.

Теплофизические величины в приведенных уравнениях получают в результате аппроксимации температурными функциями соответствующих табличных значений.

Начальное условие реализации данной задачи:

$$T(r, z, 0) = T_0. \quad (3)$$

Конечно-разностную аппроксимацию уравнения теплопроводности (1), а также граничных условий (2.1) – (2.4) получали [45] интегро-интерполяционным методом (методом баланса), т. е. из непосредственной аппроксимации соотношений теплового баланса, записанных для элементарных объемов. При этом для тепловых потоков на границах расчетной области использовались выражения, обеспечивающие выполнение условий согласования [46].

Поскольку в задаче для расчета температурного поля используется численный метод прогонки (модифицированный метод Гаусса) и безусловно устойчивая неявная схема [46, 47], то уравнения баланса теплоты записывались в неявном, расщепленном по направлениям виде, т. е. не для отдельных характерных ячеек или областей, а для всего элемента расщепления по пространственным переменным [46].

Описание методик расчета величин и коэффициентов, присутствующих в уравнениях (2.1) – (2.4) и в их конечно-разностной аппроксимации, а также изменения значений температуры воды в наружном контуре по длине фурмы подробно описано в работе [45]. Там же показана адекватность представленного математического описания.

Общая методика численного моделирования процессов комбинированного (радиационно-конвективного) теплообмена в технологических системах представлена в работе [48].

ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Для разработки ИМСП на базе описанной математической модели использован объектно-ориентированный язык программирования C# в IDE Microsoft Visual Studio 2019 – полнофункциональной, расширяемой и бесплатной интегрированной среде разработки современных приложений [49].

Разработанное Windows-ориентированное приложение к компьютерной инфраструктуре особых требований не выдвигает, функционируя локально без необходимости доступа к Internet. Программа имеет интуитивный пользовательский интерфейс и не требует специальных навыков для работы с ней.

Общая логическая структура разработанного ПО показана на рис. 2. Основные действия программы сосредоточены в соответствующих функциях, среди которых:

- функция расчета теплофизических свойств трубной стали, охлаждающей воды и воздуха окружающей среды;
- функция расчета коэффициентов теплоотдачи;
- функция реализации метода решения систем дифференциальных уравнений и т. д.

Программа также содержит функции графического вывода полученных результатов, управления работой компьютерной модели и др.

Сценарий работы программы прост и интуитивно понятен. Программа запускается с помощью соответствующего файла, после чего в форме главного окна программы необходимо настроить требуемые исходные данные (время процесса, наружный диаметр фурмы, температуру и расход охлаждающей воды). При этом на данном этапе разработки предусмотрена возможность выбора верхних фурм двух типоразмеров – для 160-т или для большегрузных (от 250-т и выше) конвертеров с диаметром наружной трубы соответственно 219 или 426 мм.

Пример работы программы показан на рис. 3.

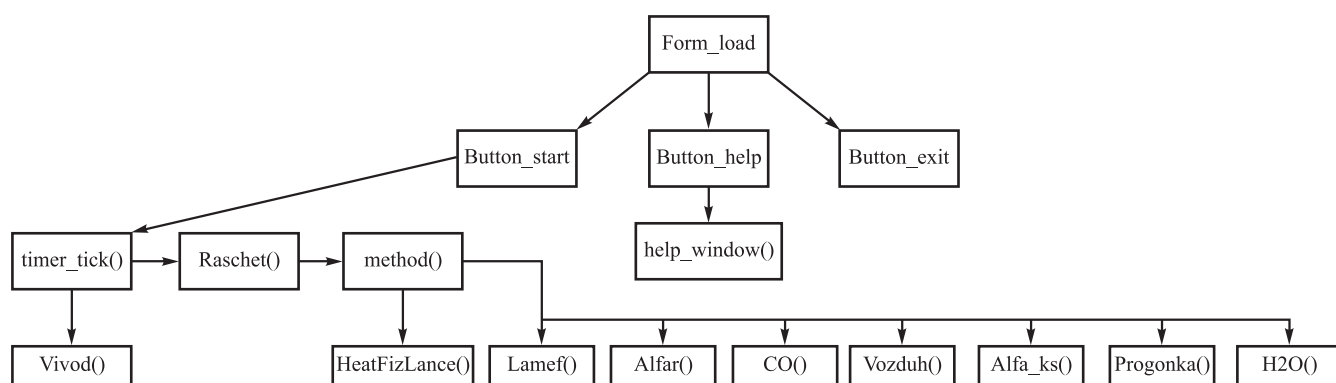


Рис. 2. Структурно-логическая схема ПО для ИМСП теплового режима СВФ

Fig. 2. Structural-logic diagram of software for IMFS of the TLB thermal mode

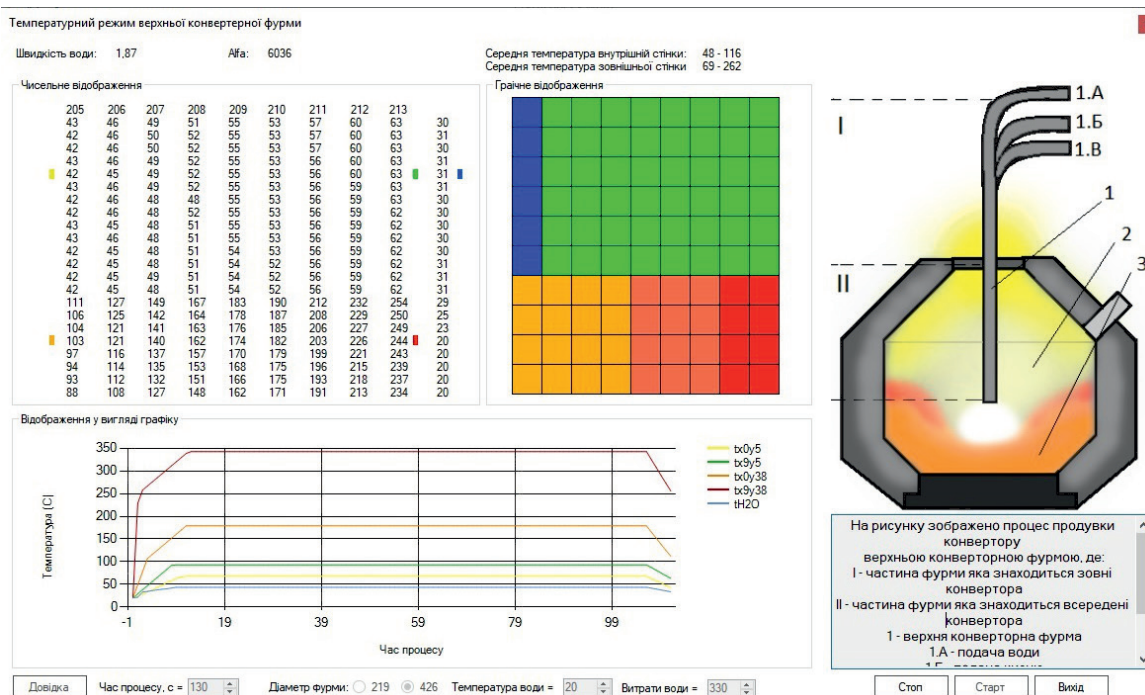


Рис. 3. Пример работы ИМСП теплового режима СВФ

Fig. 3. Example of operation of IMFS of the TLB thermal mode

АНАЛИЗ РАБОТЫ ПРОГРАММЫ

После старта программы на экране динамически отображаются результаты расчетов в виде числовых значений, разноцветной схемы и графических зависимостей. При этом в верхней части выводятся важные сопутствующие данные (см. рис. 3).

Пункты меню «Основной расчет» и «Вывод результатов» работают синхронно с целью отражения динамики изменения температуры.

Рабочее поле программы состоит из трех окон (разделов), в которых по-разному отображаются результаты расчета теплового режима СВФ.

Первое окно отвечает за числовой вывод температуры в виде матрицы значений.

Во втором окне (справа от первого) отображаются графики изменения температуры в виде разрисованного поля, разделенного на равномерные зоны. Поле во время процесса моделирования меняет цвет в соответствии со значениями температуры: голубой цвет соответствует температуре 20 – 40 °С, зеленый – 40 – 60 °С, желтый – 60 – 80 °С, светло-оранжевый – 80 – 160 °С, светло-красный – 160 – 200 °С, красный – 200 – 250 °С и насыщенно-красный – свыше 250 °С.

Таким образом, в данных окнах программы отображается динамика распределения температуры в продольном сечении СВФ во время ее эксплуатации, т. е. тепловой режим дутьевого устройства.

В третьем окне программы (под первым и вторым окнами) можно отслеживать динамику изменения средней температуры исследуемых участков СВФ и охлаждающей воды в ходе продувки расплава и в процессе простоя агрегата с помощью пяти разноцветных графиков в координатах «время – температура». Для удобства пользователя, наглядности и понятности отображений

отметки таких же цветов присутствуют и в первом окне программы. Данные графики остаются отображенными в своем поле вплоть до нажатия кнопки выхода или начала нового расчета.

Программа моделирует три основные фазы: нагрев, стабилизацию процесса теплообмена и охлаждение СВФ, что наглядно отображается в соответствующем окне с графиками.

Для просмотра и анализа получаемых в процессе моделирования результатов предусмотрена приостановка работы программы.

По завершению численного исследования и выходу из программы полученные результаты в числовом виде сохраняются в соответствующих автоматически создаваемых файлах для дальнейшего анализа и обработки.

Выводы

На основе математического моделирования и объектно-ориентированного программирования разработана компьютерная информационно-моделирующая система прогнозирования теплового режима ствола верхней фурмы кислородного конвертера.

Разработанная ИМСП позволяет оценивать конструктивные и технологические параметры работы верхнего дутьевого устройства в качестве критерия его безопасной эксплуатации. Ее применение в режиме «советчика» обеспечивает оптимальное проектирование верхних кислородных фурм с рациональной системой водяного охлаждения с целью обеспечения надлежащего теплового режима СВФ на протяжении всего времени эксплуатации, а также безаварийной работы продувочного устройства, что особенно актуально для условий конвертерных цехов Украины, оборудованных устаревшими конструкциями верхних фурм с низкой стойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Максимов П. Измерительный зонд для автоматического определения параметров плавки в конвертере // Современные технологии автоматизации. 2007. № 4. С. 36–39.
2. Сайт отдела ОП-06 ЧАО «Тяжпромавтоматика». АСУ электроприводами конвертера. URL: <https://chao-tyazhpromavtomatika.uaprom.net/a94154-asu-elektroprivodami-konvertera.html> (дата обращения: 08.10.2021).
3. Кривонос А., Криволапов А., Каплун Ю., Пироженов А., Гурылев Е. АСУ ТП газоотводящего тракта конвертера // Современные технологии автоматизации. 2013. № 4. С. 42–46.
4. Модели-имитаторы в тренажерно-обучающих системах. URL: <https://bookaa.ru/matematiceskoe-modelirovanie/modeli-imitatory-v-trenazherno-obuchayu.html> (дата обращения: 08.10.2021).
5. Компьютерный тренажер «Sike. Выплавка стали в конвертере». URL: <https://publishernews.ru/PressRelease/PressReleaseShow.asp?id=528210> (дата обращения: 08.10.2021).
6. METAL SPASE. Компьютерные симуляторы и тренажеры. Программные комплексы. URL: <https://metalspace.ru/education-career/education/simulator/512-trenazhernyj-kompleks-kislorodno-konverternyj-protsess.html> (дата обращения: 08.10.2021).
7. Литвиненко Е.Ф., Симкин А.И., Сокол С.П. Эксплуатация системы управления конвертерной плавкой в информационно-со-

1. Maksimov P. Measuring probe for automatic determination of melting parameters in converter. *Sovremennye tekhnologii avtomatizatsii*. 2007, no. 4, pp. 36–39. (In Russ.).
2. Website of the OP-06 department of the PJSC “Tyazhpromavtomatika”. ACS for converter electric drives. Available at URL: <https://chao-tyazhpromavtomatika.uaprom.net/a94154-asu-elektroprivodami-konvertera.html> (Accessed 10.08.2021). (In Russ.).
3. Krivonosov A., Krivolapov A., Kaplunov Yu., Pirozhenko A., Gurylev E. CPCS of converter gas outlet. *Sovremennye tekhnologii avtomatizatsii*. 2013, no. 4, pp. 42–46. (In Russ.).
4. Simulation models in training and training systems. Available at URL: <https://bookaa.ru/matematiceskoe-modelirovanie/modeli-imitatory-v-trenazherno-obuchayu.html> (Accessed 10.08.2021). (In Russ.).
5. Computer simulator “Sike. Steel smelting in a converter”. Available at URL: <https://publishernews.ru/PressRelease/PressReleaseShow.asp?id=528210> (Accessed 10.08.2021). (In Russ.).
6. METAL SPASE. Computer simulators and trainers. Software complexes. Available at URL: <https://metalspace.ru/education-career/education/simulator/512-trenazhernyj-kompleks-kislorodno-konverternyj-protsess.html> (Accessed 10.08.2021). (In Russ.).
7. Litvinenko E.F., Simkin A.I., Sokol S.P. Operation of converter smelting control system in information-advising mode. In: *Auto-*

- тующем режиме // Автоматизация и компьютерные технологии. Тезисы докладов участников Международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию кафедры автоматизации технологических процессов и производств, 25 – 27 сентября 2012 г., Мариуполь. Мариуполь: Издательство ГВУЗ «ПГТУ», 2012. С. 34.
8. Cao L., Wang Ya., Liu Q., Feng X. Physical and mathematical modeling of multiphase flows in a converter // *ISIJ International*. 2018. Vol. 58. No. 4. P. 573–584.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-680>
9. Морозов А.А., Шелухин С.А., Храпко С.А. Математическая модель продувки металла кислородом в конвертере // Азов-сталь-98: Тезисы докладов научно-технической конференции молодых специалистов 29 мая 1998 г., Мариуполь. Мариуполь, 1998. С. 23–24.
10. Колесников Ю.А., Бигеев В.А., Сергеев Д.С. Моделирование выплавки стали в кислородном конвертере на базе физико-химических и тепловых процессов // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 9. С. 698–705.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-9-698-705>
11. Dering D., Swartz C., Dogan N. Dynamic modeling and simulation of basic oxygen furnace (BOF) operation // *Processes*. 2020. Vol. 8. No. 4. P. 1–23. <https://doi.org/10.3390/pr8040483>
12. Dering D., Swartz C., Dogan N. A dynamic optimization framework for basic oxygen furnace operation // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 241. Article 116653.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116653>
13. Кабулова Е.Г., Косарева И.Н., Карпова В.А., Гриднева Г. Моделирование процесса выплавки стали в металлургическом производстве // Вестник Национального технического университета «ХПИ»: Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Актуальные проблемы управления и финансово-хозяйственной деятельности предприятия. Харьков: Издательство НТУ «ХПИ», 2015. № 53(1162). С. 14–18.
14. Бигеев В.А., Колесников Ю.А. Прогнозирование технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидерита // Теория и технология металлургического производства: Сборник научных трудов / Под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Издательство МГТУ им. Г.И. Носова. 2011. Вып. 11. С. 30–36.
15. Feng K., Yang L., Su B., Feng W., Wang L. An integration model for converter molten steel end temperature prediction based on Bayesian formula // *Steel Research International*. 2022. Vol. 93. No. 2. Article 2100433. <https://doi.org/10.1002/srin.202100433>
16. Ruuska J. Special measurements and control models for a basic oxygen furnace (BOF): Academic dissertation. Oulu, Finland, 2012. 113 p. URL: <http://cc.oulu.fi/~kamahei/y/casr/vk/ruuska.pdf> (дата обращения: 08.10.2021).
17. Díaz J., Fernández F.J., Suárez I. Hot metal temperature prediction at basic-lined oxygen furnace (BOF) converter using IR thermometry and forecasting techniques // *Energies*. 2019. Vol. 12. No. 17. P. 1–18. <https://doi.org/10.3390/en12173235>
18. Dogan N. Mathematical Modelling of Oxygen Steelmaking: a Thesis Presented for the Degree of Doctor of Philosophy Mathematics Discipline Faculty of Engineering and Industrial Sciences Swinburne University of Technology: Melbourne, Australia, 2011. 276 p. URL: <https://researchbank.swinburne.edu.au/file/89911698-08da-4f42-8caa-363b0a1bc6fc/1/Neslihan%20Dogan%20Thesis.pdf> (дата обращения: 08.10.2021).
19. Gao C., Shen M., Liu X., Wang L., Chu M. End-point static control of basic oxygen furnace (BOF) steelmaking based on wavelet transform weighted twin support vector regression // *Complexity*. 2019. Vol. 2019. Article 7408725. <https://doi.org/10.1155/2019/7408725>
20. Hofinger S., Hubmer R., Schütt S. Steel expert takes command – optimized performance on BOF converter // Technical contribution to the *Information and Computer Technologies. Abstracts of the Int. Sci. and Pract. Conf. dedicated to the 50th Anniversary of the Chair of Automation of Technological Processes and Production, September 25–27, 2012, Mariupol*. Mariupol: PSTU, 2012, p. 34. (In Russ.).
8. Cao L., Wang Ya., Liu Q., Feng X. Physical and mathematical modeling of multiphase flows in a converter. *ISIJ International*. 2018, vol. 58, no. 4, pp. 573–584.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-680>
9. Morozov A.A., Shelukhin S.A., Khrapko S.A. Mathematical model of metal blowing with oxygen in a converter. In: «Azovstal-98»: *Abstracts of the Sci. and Tech. Conf. of Young Specialists, May 29, 1998, Mariupol*. Mariupol, 1998, pp. 23–24. (In Russ.).
10. Kolesnikov Yu.A., Bigeev V.A., Sergeev D.S. Modeling of steel-making in BOF based on physical, chemical and thermal processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 9, pp. 698–705. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-9-698-705>
11. Dering D., Swartz C., Dogan N. Dynamic modeling and simulation of basic oxygen furnace (BOF) operation. *Processes*. 2020, vol. 8, no. 4, pp. 1–23. <https://doi.org/10.3390/pr8040483>
12. Dering D., Swartz C., Dogan N. A dynamic optimization framework for basic oxygen furnace operation. *Chemical Engineering Science*. 2021, vol. 241, article 116653.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116653>
13. Kabulova E.G., Kosareva I.N., Karpova V.A., Gridneva G. Modeling of steel smelting in metallurgical production. *Vestnik Nat. Tech. University “KhPI”: Transactions. Actual Problems of Management and Financial – Economic Activities of an Enterprise*. Kharkiv: NTU KhPI, 2015, no. 53 (1162), pp. 14–18. (In Russ.).
14. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A. Prediction of technological parameters of steel smelting in a converter using siderite. In: *Theory and Technology of Metallurgical Production. Transactions. Issue 11*. Kolokol'tsev V.M. ed. Magnitogorsk: G.I. Nosov MSTU, 2011, pp. 30–36. (In Russ.).
15. Feng K., Yang L., Su B., Feng W., Wang L. An integration model for converter molten steel end temperature prediction based on Bayesian formula. *Steel Research International*. 2022, vol. 93, no. 2, article 2100433. <https://doi.org/10.1002/srin.202100433>
16. Ruuska J. *Special measurements and control models for a basic oxygen furnace (BOF): Academic dissertation*. Oulu, Finland, 2012, 113 p. Available at URL: <http://cc.oulu.fi/~kamahei/y/casr/vk/ruuska.pdf> (Accessed 10.08.2021).
17. Díaz J., Fernández F.J., Suárez I. Hot metal temperature prediction at basic-lined oxygen furnace (BOF) converter using IR thermometry and forecasting techniques. *Energies*. 2019, vol. 12, no. 17, pp. 1–18. <https://doi.org/10.3390/en12173235>
18. Dogan N. *Mathematical Modelling of Oxygen Steelmaking: a Thesis Presented for the Degree of Doctor of Philosophy Mathematics Discipline Faculty of Engineering and Industrial Sciences Swinburne University of Technology*. Melbourne, Australia, 2011, 276 p. Available at URL: <https://researchbank.swinburne.edu.au/file/89911698-08da-4f42-8caa-363b0a1bc6fc/1/Neslihan%20Dogan%20Thesis.pdf> (Accessed 10.08.2021).
19. Gao C., Shen M., Liu X., Wang L., Chu M. End-point static control of basic oxygen furnace (BOF) steelmaking based on wavelet transform weighted twin support vector regression. *Complexity*. 2019, vol. 2019, article 7408725. <https://doi.org/10.1155/2019/7408725>
20. Hofinger S., Hubmer R., Schütt S. Steel Expert takes command – optimized performance on BOF converter. In: *Technical contribution to the*

- 16th Automation and Industrial IT Seminar, September 18 – 21, 2012, Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro, 2012. P. 408–420. <http://doi.org/10.5151/2594-5335-22654>
21. Kumari V. Mathematical modelling of basic oxygen steel making process: a Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Technology in Mechanical Engineering (Steel Technology). Rourkela, May 2015. 75 p. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/80148601.pdf> (дата обращения: 01.05.2022).
22. Gherfi S.K., Bendjama H., Bouhouche S., Meradi H. Neural model identification of metallurgical process in oxygen converter // Proceedings of the 12th Int. Multidisciplinary Sci. GeoConference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection (SGEM 2012), June 17 – 23, 2012, Albena, Bulgaria. Albena, 2012. Vol. 1. P. 683–690. URL: <http://toc.proceedings.com/19962webtoc.pdf> (дата обращения: 01.05.2022).
23. Kruskopf A. Multiphysical Modeling Approach for Basic Oxygen Steelmaking Process: a doctoral dissertation: Helsinki, Finland, 2018. 92 p. URL: <https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/29573/isbn9789526077956.pdf?sequence=4&isAllowed=y> (дата обращения: 08.10.2021).
24. Jo H., Hwang H.J., Phan D., Lee Yu., Jang H. Endpoint temperature prediction model for LD converters using machine-learning techniques // Proceedings of the 2019 IEEE 6th Int. Conf. on Industrial Engineering and Applications (ICIEA), April 12–15, 2019, Tokyo, Japan. Tokyo, 2019. P. 22–26. <http://dx.doi.org/10.1109/IEA.2019.8715073>
25. Sarkar R., Gupta P., Basu S., Ballal N.B. Dynamic modeling of LD converter steelmaking: Reaction modeling using Gibbs' free energy minimization // Metallurgical and Materials Transactions B. 2015. Vol. 46. P. 961–976. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0245-2>
26. Rout B.K. Modelling of Dephosphorization in Oxygen Steelmaking: a thesis submitted in the fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy. Melbourne, Australia, March 2018. 247 p. URL: https://researchbank.swinburne.edu.au/file/28bcd64e-5f32-45c7-8bef-ddf5063d95f5/1/bapin_rout_thesis.pdf (дата обращения: 01.05.2022).
27. Brooks G.A., Dogan N., Alam M., Naser J., Rhamdhani M.A. Developments in the modelling of oxygen steelmaking // University of Wollongong Research Online. January 2011. P. 1–15. URL: <https://ro.uow.edu.au/engpapers/1631> (дата обращения: 08.10.2021).
28. Gou H., Irons G.A., Lu W.K. Mathematical modeling of postcombustion in a KOBM converter // Metallurgical Transactions B. February 1993. Vol. 24. P. 179–188. <https://doi.org/10.1007/BF02657884>
29. Wu L., Yang N., You X., Xing K., Hu Y. A temperature prediction model of converters based on gas analysis // Procedia Earth and Planetary Science. 2011. Vol. 2. P. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2011.09.003>
30. Tang Y., Fabritius T., Härkki J. Mathematical modeling of the argon oxygen decarburization converter exhaust gas system at the reduction stage // Applied Mathematical Modelling. 2005. Vol. 29. No. 5. P. 497–514. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2004.09.011>
31. Odenthal H.-J., Falkenreck U., Schlüter J. CFD-simulation of multiphase melt flows in steelmaking converters // Proceedings of the European Conf. on Computational Fluid Dynamics (ECOMAS CFD 2006): September 05 – 08, 2006, Delft, Netherlands. URL: https://www.researchgate.net/publication/228686820_CFD_Simulation_of_Multiphase_Melt_Flows_in_Steelmaking_Converters (дата обращения: 01.05.2022).
32. Andersson N., Tilliander A., Jonsson L.T.I., Jönsson P. Fundamental decarburisation model of AOD process // Ironmaking & Steelmaking. 2013. Vol. 40. No. 5. P. 390–397. <http://doi.org/10.1179/1743281212Y.0000000060>
33. Lytvynuk Y., Corus D., Schenk J., Leoben M., Hiebler M., Sormann A. Thermodynamic and kinetic model of the converter steel-
- 16th Automation and Industrial IT Seminar, September 18–21, 2012, Rio de Janeiro, Brazil. Rio de Janeiro, 2012, pp. 408–420. <http://doi.org/10.5151/2594-5335-22654>
21. Kumari V. Mathematical modelling of basic oxygen steel making process: a Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Technology in Mechanical Engineering (Steel Technology). Rourkela, May 2015, 75 p. Available at URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/80148601.pdf> (Accessed 01.05.2022).
22. Gherfi S.K., Bendjama H., Bouhouche S., Meradi H. Neural model identification of metallurgical process in oxygen converter. In: Proceedings of the 12th Int. Multidisciplinary Sci. GeoConference of Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection (SGEM 2012), June 17–23, 2012, Albena, Bulgaria. Albena, 2012, vol. 1, pp. 683–690. Available at URL: <http://toc.proceedings.com/19962webtoc.pdf> (Accessed 01.05.2022).
23. Kruskopf A. Multiphysical Modeling Approach for Basic Oxygen Steelmaking Process: a doctoral dissertation. Helsinki, Finland, 2018, 92 p. Available at URL: <https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/29573/isbn9789526077956.pdf?sequence=4&isAllowed=y> (Accessed 10.08.2021).
24. Jo H., Hwang H.J., Phan D., Lee Yu., Jang H. Endpoint temperature prediction model for LD converters using machine-learning techniques. In: Proceedings of the 2019 IEEE 6th Int. Conf. on Industrial Engineering and Applications (ICIEA), April 12–15, 2019, Tokyo, Japan. Tokyo, 2019, pp. 22–26. <http://dx.doi.org/10.1109/IEA.2019.8715073>
25. Sarkar R., Gupta P., Basu S., Ballal N.B. Dynamic Modeling of LD converter steelmaking: Reaction modeling using Gibbs' free energy minimization. Metallurgical and Materials Transactions B. 2015, vol. 46, pp. 961–976. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0245-2>
26. Rout B.K. Modelling of Dephosphorization in Oxygen Steelmaking: a thesis submitted in the fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy. Melbourne, Australia, March 2018, 247 p. Available at URL: https://researchbank.swinburne.edu.au/file/28bcd64e-5f32-45c7-8bef-ddf5063d95f5/1/bapin_rout_thesis.pdf (Accessed 01.05.2022).
27. Brooks G.A., Dogan N., Alam M., Naser J., Rhamdhani M.A. Developments in the modelling of oxygen steelmaking. University of Wollongong Research Online. January 2011, pp. 1–15. Available at URL: <https://ro.uow.edu.au/engpapers/1631> (Accessed 10.08.2021).
28. Gou H., Irons G.A., Lu W.K. Mathematical modeling of postcombustion in a KOBM converter. Metallurgical Transactions B. February 1993, vol. 24, pp. 179–188. <https://doi.org/10.1007/BF02657884>
29. Wu L., Yang N., You X., Xing K., Hu Y. A temperature prediction model of converters based on gas analysis. Procedia Earth and Planetary Science. 2011, vol. 2, pp. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2011.09.003>
30. Tang Y., Fabritius T., Härkki J. Mathematical modeling of the argon oxygen decarburization converter exhaust gas system at the reduction stage. Applied Mathematical Modelling. 2005, vol. 29, no. 5, pp. 497–514. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2004.09.011>
31. Odenthal H.-J., Falkenreck U., Schlüter J. CFD-simulation of multiphase melt flows in steelmaking converters. In: Proceedings of the European Conf. on Computational Fluid Dynamics (ECOMAS CFD 2006): September 05–08, 2006, Delft, Netherlands. Available at URL: https://www.researchgate.net/publication/228686820_CFD_Simulation_of_Multiphase_Melt_Flows_in_Steelmaking_Converters (Accessed 01.05.2022).
32. Andersson N., Tilliander A., Jonsson L.T.I., Jönsson P. Fundamental decarburisation model of AOD process. Ironmaking & Steelmaking. 2013, vol. 40, no. 5, pp. 390–397. <http://doi.org/10.1179/1743281212Y.0000000060>
33. Lytvynuk Y., Corus D., Schenk J., Leoben M., Hiebler M., Sormann A. Thermodynamic and kinetic model of the converter steel-

- making process. Part 1: The description of the BOF model // *Steel Research International*. 2014. Vol. 85. No. 4. P. 537–543.
<https://doi.org/10.1002/srin.201300272>
34. Penz F.M. Experimental research and mathematical modelling of the melting and dissolution behaviour of scrap in liquid hot metal: Doctoral Thesis. Leoben, Austria, August 2019. 206 p. URL: <https://pure.unileoben.ac.at/portal/files/4335151/AC15512656n01.pdf> (дата обращения: 01.05.2022).
35. Barron M.A., Medina D.Y., Hilerio I. CFD analysis of influence of slag viscosity on the splashing process in an oxygen steelmaking converter // *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*. 2013. Vol. 3. No. 3. P. 90–93.
<http://doi.org/10.4236/mnsms.2013.33012>
36. Ярошенко А.В., Синельников В.А., Лавров А.С., Копылов А.Ф. Практика конвертерного производства стали. Липецк: ОАО «НЛМК», 2012. 154 с.
37. Зборщик А.М. Теоретические основы металлургического производства: Конспект лекций. Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. 189 с.
38. Кольман Т., Яндл Х. Сравнительный анализ кислородных конвертеров. Оценка технического обслуживания и технологического процесса // *Черные металлы*. 2014. № 5. С. 43–49.
39. Суворов С.А., Козлов В.В. Эксплуатация футеровок и конструкций, выполненных из огнеупорных материалов. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2011. 147 с.
40. Суворов С.А., Козлов В.В. Научные принципы технологии огнеупоров: Учебное пособие. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2009. 177 с.
41. Чистякова Т.Б., Кудлай В.А., Новожилова И.В. Система поддержки принятия решений по эксплуатации огнеупорной футеровки сталеплавильных конвертеров // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2016. № 37(63). С. 60–66.
42. Пантейков С.П. Верхние дутьевые устройства кислородных конвертеров Украины: состояние, проблемы, перспективы разработки // *Сборник научных трудов ДГТУ (технические науки)*. Днепропетровский: ДГТУ, 2005. С. 22–32.
43. Пантейков С.П. Этапы совершенствования сварных конструкций пятисопловых фурменных головок в конвертерном цехе ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат» // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 10. С. 815–822.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-815-822>
44. De la Cruz S., Barron M.A., Medina D.Y., Reyes J. Lance Design for Argon Bubbling in Molten Steel // *World Journal of Engineering and Technology*. August 2020. Vol. 8. No. 3. P. 317–328.
<https://doi.org/10.4236/wjet.2020.83025>
45. Жульковский О.А. Численное исследование температурного режима работы ствола верхней конвертерной фурмы // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1998. № 1. С. 16–19.
46. Дульнев Г.Н., Парфенов В.Г., Сигалов А.В. Применение ЭВМ для решения задач теплообмена. Москва: Высшая школа, 1990. 207 с.
47. Самарский А.А. Теория разностных схем. Москва: Наука, 1989. 616 с.
48. Жульковский О.А., Жульковская И.И., Бабенко М.В. Особенности математического моделирования процессов комбинированного теплообмена в технологических системах // *Математическое моделирование*. 2016. № 1(34). С. 7–10.
49. Microsoft. Документация по C#. URL: <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (дата обращения: 01.05.2022).
- making process. Part 1: The description of the BOF model. *Steel Research International*. 2014, vol. 85, no. 4, pp. 537–543.
<https://doi.org/10.1002/srin.201300272>
34. Penz F.M. *Experimental research and mathematical modelling of the melting and dissolution behaviour of scrap in liquid hot metal: Doctoral Thesis*. Leoben, Austria, August 2019, 206 p. Available at URL: <https://pure.unileoben.ac.at/portal/files/4335151/AC15512656n01.pdf> (Accessed 01.05.2022).
35. Barron M.A., Medina D.Y., Hilerio I. CFD analysis of influence of slag viscosity on the splashing process in an oxygen steelmaking converter. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*. 2013, vol. 3, no 3. pp. 90–93.
<http://doi.org/10.4236/mnsms.2013.33012>
36. Yaroshenko A.V., Sinel'nikov V.A., Lavrov A.S., Kopylov A.F. *BOF Steelmaking Practice*. Lipetsk: OJSC “NLMK”, 2012, 154 p (In Russ.).
37. Zborshchik A.M. *Theoretical Foundations of Metallurgical Production: Lecture Notes*. Donetsk: DonNTU, 2008, 189 p. (In Russ.).
38. Kol'man T., Yandl Kh. Comparative analysis of oxygen converters. Assessment of technical service and technological process. *Chernyye metally*. 2014, no. 5, pp. 43–49. (In Russ.).
39. Suvorov S.A., Kozlov V.V. *Operation of Linings and Structures Made of Refractory Materials*. St. Petersburg: Publ. of St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 2011, 147 p. (In Russ.).
40. Suvorov S.A., Kozlov V.V. *Scientific Principles of Refractory Technology: Textbook*. SPb: SPbSTI (TU), 2009, 177 p. (In Russ.).
41. Chistyakova T.B., Kudlai V.A., Novozhilova I.V. Decision support system for the operation of refractory lining of steelmaking converters. *Izvestiya SPbSTI (TU)*. 2016, no. 37(63), pp. 60–66. (In Russ.).
42. Panteikov S.P. Upper blowing devices of oxygen converters in Ukraine: State, problems, development prospects. In: *Transactions of DSTU (technical sciences)*. Dneprodzerzhinsk: DSTU, 2005, pp. 22–32. (In Russ.).
43. Panteikov S.P. Development of welded structure of 5-nozzle lance heads in converter shop of PJSC “Dneprovsky Metallurgical Combine”. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 10, pp. 815–822. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-815-822>
44. De la Cruz S., Barron M.A., Medina D.Y., Reyes J. Lance design for argon bubbling in molten steel. *World Journal of Engineering and Technology*. 2020, vol. 8, no. 3, pp. 317–328.
<https://doi.org/10.4236/wjet.2020.83025>
45. Zhul'kovskii O.A. Numerical study of operating temperature of top converter lance barrel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1998, no. 1, pp. 16–19. (In Russ.).
46. Dul'nev G.N., Parfenov V.G., Sigalov A.V. *Computer Application for Solving Heat Transfer Problems*. Moscow: Vysshaya shkola, 1990, 207 p. (In Russ.).
47. Samarskii A.A. *Theory of Difference Schemes*. Moscow: Nauka, 1989, 616 p. (In Russ.).
48. Zhul'kovskii O.A., Zhul'kovskaya I.I., Babenko M.V. Features of mathematical modeling of combined heat transfer processes in technological systems. *Matematicheskoe modelirovanie*. 2016, no. 1(34), pp. 7–10. (In Russ.).
49. *Microsoft. C# Documentation*. Available at URL: <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (Accessed 01.05.2022). (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Олег Александрович Жульковский, к.т.н., доцент кафедры программного обеспечения систем, Днепровский государственный технический университет

ORCID: 0000-0003-0910-1150

E-mail: olalzh@ukr.net

Сергей Петрович Пантейков, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов и обработки металлов давлением, Днепровский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-0385-7603

E-mail: ser_pant_in@ukr.net

Инна Ивановна Жульковская, к.т.н., доцент кафедры программного обеспечения систем, Днепровский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-6462-4299

E-mail: inivzh@gmail.com

Oleg A. Zhul'kovskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Systems Software, Dniprovsky State Technical University

ORCID: 0000-0003-0910-1150

E-mail: olalzh@ukr.net

Sergei P. Panteikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy and Metal Forming, Dniprovsky State Technical University

ORCID: 0000-0002-0385-7603

E-mail: ser_pant_in@ukr.net

Inna I. Zhul'kovskaya, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Systems Software, Dniprovsky State Technical University

ORCID: 0000-0002-6462-4299

E-mail: inivzh@gmail.com

Поступила в редакцию 21.10.2021

После доработки 23.03.2022

Принята к публикации 25.04.2022

Received 21.10.2021

Revised 23.03.2022

Accepted 25.04.2022



Оригинальная статья

УДК 504.06

DOI 10.17073/0368-0797-2022-5-365-373

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2311>



БЕЗОТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОУРОВНЕВЫХ СТРУКТУР СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А. К. Соколов

Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина (Россия, 153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34)

Аннотация. Техническую и технологическую базу безотходных технологий в основном представляют системы защиты окружающей среды (СЗОС), которые позволяют организовать рециклинг отходов в техносферу, а не загрязнять ими окружающую среду. В статье дан краткий обзор работ, посвященных методам и технологиям утилизации отходов черной металлургии. Показано, что простые схемы, в которых не организованы взаимосвязи между устройствами защиты окружающей среды от твердых, жидких и газообразных отходов, не могут обеспечить необходимую степень безотходности производства. Высокую степень безотходности в общем случае могут создать только комплексные многостадийные, многоуровневые системы переработки сырья и утилизации отходов, включающие устройства и технологии обработки потоков отходов в различных фазовых состояниях. Проектирование таких систем должно начинаться со стадии описания выходных потоков веществ и энергии из технологических установок и формирования вариантов структур, принципов действия (технологий) и оборудования (устройств) элементов системы, из которых будет выбираться оптимальный вариант. Цель оптимизации системы защиты – минимизация массы отходов, направляемых в окружающую среду, обеспечивая экологическую и производственную безопасность с учетом технико-экономических ограничений на возможность реализации выбранной структуры СЗОС. Предложена процедура формирования структуры системы, включающей производство, устройства защиты окружающей среды, природную (окружающую) среду. Взаимосвязи между элементами системы представлены потоками энергии и масс веществ. Приведен пример организации структуры системы, включающей взаимосвязанные подсистемы обработки (очистки, обезвреживания и др.) газов, сточных вод и твердых отходов. Отмечено, что на выходе устройств СЗОС в общем случае могут сформироваться выходные потоки веществ, которые в зависимости от их свойств (опасности, полезности и фазового состояния) могут быть направлены в окружающую среду, в устройства защиты следующего уровня (ступени), а также в производство для замещения сырья или получения продукции. Рассмотрен пример организации структуры комплексной многоступенчатой и многоуровневой системы защиты окружающей среды от выбросов, включающей подсистемы отработки вторичных отходов в газообразном, жидком и твердом состояниях. Предложенная процедура формирования структур систем защиты окружающей среды может применяться для других отраслей производства.

Ключевые слова: безотходность производства, экологическая безопасность, комплексные системы защиты окружающей среды, системный анализ, формирование структуры, взаимосвязи, обработка потока веществ

Для цитирования: Соколов А.К. Безотходные технологии: формирование многоуровневых структур систем защиты окружающей среды // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 5. С. 365–373. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-365-373>

Original article

ZERO-WASTE TECHNOLOGIES: FORMATION OF MULTILEVEL STRUCTURES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION SYSTEMS

A. K. Sokolov

Ivanovo State Power University named after V.I. Lenin (34 Rabfakovskaya Str., Ivanovo 153003, Russian Federation)

Abstract. Zero-waste technologies are technically and technologically based mainly on environmental protection systems (EPS). Such systems help to arrange waste recycling into the technosphere rather than polluting the environment. The article gives a brief review of the methods and technologies of ferrous metallurgy waste recycling. Simple patterns in which the interrelations between devices for environmental protection against solid, liquid and gaseous wastes are not arranged, cannot provide the necessary level of zero-waste production. Only integrated multistage, multilevel systems of raw materials processing and waste recycling, including devices and technologies for processing of waste flows in various phase states, can create a high degree of zero-waste production. The design of such systems starts with the description of outgoing substances and energy flows from process plants, the formation of structural variants, operating principles (technologies) and equipment (devices) of system components. It is from these that the optimal variant will be chosen. The purpose of optimizing a protection system is to minimize the mass of waste sent into the environment. This

provides for environmental and industrial safety, and takes into account the technical and economic constraints on the possibility of implementing the selected EPS structure. The study proposes a procedure for forming the structure of the system, including production, environmental protection devices, and the natural environment. Interrelations between the system components are represented by energy flows and masses of substances. The study also proposes an example of arranging the system structure including interrelated subsystems for processing (treatment, decontamination, etc.) of gases, wastewater and solid waste. EPS devices in general can form outgoing flows of substances, which, depending on their properties (hazard, usefulness and phase state), can be directed to the environment, to the next level (stage) protection devices, as well as to production for replacing raw materials or obtaining products. An example of organizing the structure of an integrated multistage and multilevel system of environmental protection against emissions, including subsystems for treating secondary waste in gaseous, liquid and solid states, is considered. The proposed procedure for forming the environmental protection system structures can be applied to other industries.

Keywords: zero-waste production, environmental safety, integrated environmental protection system, system analysis, structure formation, relations, substance flow processing

For citation: Sokolov A.K. Zero-waste technologies: formation of multilevel structures of environmental protection systems. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 5, pp. 365–373. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-365-373>

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение экологической безопасности России и всего мирового сообщества считается одной из важнейших задач современности. Повышение уровня защиты окружающей среды позволит отдалить время наступления неизбежной экологической катастрофы. Одним из основных направлений работ по снижению воздействий на окружающую среду является проектирование, создание и использования безотходных (зеленых) технологий, которые позволяют возвращать часть отходов в сферу производства или потребления, снижая загрязнение окружающей среды и изъятие природных ресурсов.

Основу технической базы безотходных, энерго- и ресурсосберегающих технологий представляют системы защиты окружающей среды (СЗОС).

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Металлургическая отрасль относится к числу крупнейших потребителей ресурсов и источников отходов, загрязняющих окружающую (природную) среду. Поэтому работы по повышению уровня экологичности металлургических технологий особенно актуальны.

Общие характеристики негативных воздействий металлургических предприятий и анализ экологических проблем, вызванных воздействиями на природную среду и людей даны в работах [1 – 5]. Исследования и рекомендации по решению экологических проблем проводятся по нескольким направлениям.

Многообразие отходов черной металлургии и других отраслей не позволяет в рамках одной научной работы или статьи дать полный анализ методов глубокой утилизации отходов, которые обеспечили бы безотходность производств. Поэтому в значительной части известных научных работ рассматриваются частные случаи применения технологий для переработки, обезвреживания твердых отходов, очистки газов и сточных вод, а также мероприятий по ресурсо- и энергосбережению.

Все отходы черной металлургии по фазовому состоянию подразделяются на три группы: твердые, жидкие и газообразные.

Методы и технологии утилизации твердых отходов (в основном шлаков) предложены в работах [1, 5, 6 – 15].

В работах [6, 11, 15] приведены обзоры публикаций по оценке экологических проблем и методам переработки отходов. Технологии использования сталеплавильных шлаков для получения строительных растворов описаны в публикациях [7, 12, 13]. Вопросы утилизации шлаков черной металлургии при рекультивации промышленных отвалов отходов рассмотрены в работах [8, 9]. В статье [10] приведены результаты исследования по разработке циклической технологии утилизации твердых отходов доменного, конвертерного и мартеновского производств с попутным извлечением и регенерацией цинка. На возможность интегрирования отходов горнодобывающей и металлообрабатывающей промышленности в единое целое указано в статье [14].

Мероприятия по решению экологических проблем, вызванных организованными и неорганизованными выбросами, разработаны и описаны в работах [16 – 21].

Технологии утилизации и процессы очистки сточных вод металлургической промышленности рассмотрены в публикациях [22 – 24].

Простые схемы, в которых не организованы взаимосвязи между устройствами защиты окружающей среды от твердых, жидких и газообразных отходов, не могут обеспечить высокую степень безотходности. Например, при «мокрой» очистке выбросов от пыли образуется шлам, для которого требуется утилизация воды и осадка. Для соблюдения принципа безотходности производства, а на первых этапах малоотходного производства, необходима разработка комплексных систем утилизации отходов.

На актуальность комплексной переработки отходов и техногенных образований обращается внимание в работе [1]. В работе [25] указано на необходимость соблюдения системных принципов организации современных производств. Естественно, для системного решения экологических проблем требуется разработка и использование множества технологий [1].

Принцип комплексного подхода применяется для оценки экологических аспектов комплекса воздействий металлургических предприятий [22], комплексного предотвращения и контроля загрязнения [24] окружаю-

щей среды, а также для утилизации твердых отходов предприятий черной металлургии [6, 7, 10].

В общем случае комплексные безотходные системы переработки сырья и утилизации отходов должны разделять потоки веществ не только по составу, свойствам, фракциям и фазовому состоянию компонентов, но и осуществлять последующую их обработку. В устройствах для разделения потоков реализуются физико-химические, термические, механические, химические, биохимические и другие методы и технологии. В справочном документе Европейского союза [24] по наилучшим доступным технологиям для обработки отходов с различными физико-химическими свойствами (твердых и пастообразных, жидких и газовых) приведено их описание. Обзор некоторых технологий и области их применения в черной металлургии представлен в работах [2, 22, 26 – 28].

Оптимальное проектирование систем защиты окружающей среды с выбором наилучших технологий целесообразно выполнять с помощью программных средств. В статье [28] обоснована необходимость создания системы информационного обеспечения для применения наиболее эффективных технологий и предложена структура объединенной информационно-аналитической системы ОАИС с «Атласом наилучших природоохранных технологий».

Таким образом, принцип безотходности в общем случае может быть реализован только в комплексных многоуровневых системах переработки сырья и утилизации отходов, включающих устройства и технологии различного назначения.

В ГОСТ Р 57702–2017 [29] указано на необходимость соблюдения принципов системности и комплексности, а «конечной целью стоит считать оптимизацию производства одновременно по энерготехнологическим, экономическим и экологическим параметрам».

МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГУРОВНЕВЫХ СТРУКТУР СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ограничимся рассмотрением систем утилизации отходов производства, которые принято относить к системам защиты окружающей среды. Проектирование таких систем должно начинаться со стадии описания выходных потоков веществ и энергий технологических и теплоэнергетических установок. В зависимости от свойств потоков, которые могут оказать недопустимое воздействие на окружающую среду, должны формироваться варианты структур и принципов действия (технологий), оборудования (устройств) элементов системы, из которых будет найден оптимальный вариант. В качестве примера решения такой задачи может быть использован алгоритм пятиуровневой оптимизации структур, принципов действия, конструктивных и режимных параметров при оптимальном проектировании отделения нагревательных печей [30].

Системный подход к проектированию технологий обработки отходов позволит более эффективно решать задачи снижения опасности отходов и более широко использовать вторичные энергетические (ВЭР) и материальные ресурсы (ВМР). Комплексная, многоуровневая и более глубокая обработка потоков веществ с учетом изменения их фазового состояния в системах защиты окружающей среды позволит повысить степень безотходности производств. Известно, что чем шире постановка задачи оптимального проектирования, тем больший эффект может быть получен при реализации объекта. С другой стороны, наибольший ущерб природе и обществу доставляют системные ошибки, вызванные отсутствием целостного анализа системных взаимосвязей производства – систем защиты окружающей среды – природной среды.

Системное представление важно для общего понимания структур и функционального назначения элементов систем защиты окружающей среды и выявления возможностей более полной утилизации отходов.

В статье предлагается процедура формирования структуры системы, включающей: производство, устройства защиты окружающей среды, а также природную (окружающую) среду.

Сложную структуру такой системы целесообразно формировать по известному принципу «сверху – вниз» или от «общего к частному», представляя взаимосвязи между элементами системы потоками веществ и энергии.

Для удобства описания сложной структуры системы защиты окружающей среды будут использоваться следующие термины: «обработка», «ступень» и «уровень» обработки.

Под обработкой будем понимать любую технологическую операцию [24]: очистку, обжиг, осаждение веществ и т. п.

Ступенями обработки принято называть функции устройств, через которые последовательно проходит поток веществ, не изменяющий фазового состояния. Например, смеситель, аэротенк и отстойник, осуществляющие ступени обработки для сточных вод.

Уровнем обработки можно считать функции устройства, в которое попадает поток с другим фазовым состоянием вещества, чем основной поток, обрабатываемый в предыдущем устройстве. Например, обработка шлама после устройства «мокрой» очистки аэрозоля – это следующий уровень обработки потока.

Рассмотрим назначение основных материальных и энергетических потоков, связывающих подсистемы защиты окружающей среды с производством и природной средой (рис. 1). Каждая подсистема защиты может включать элементы, осуществляющие ступени или уровни обработки потоков. Подсистемы защиты атмосферы, гидросферы, литосферы обрабатывают потоки газов, жидкостей и твердых веществ соответственно.

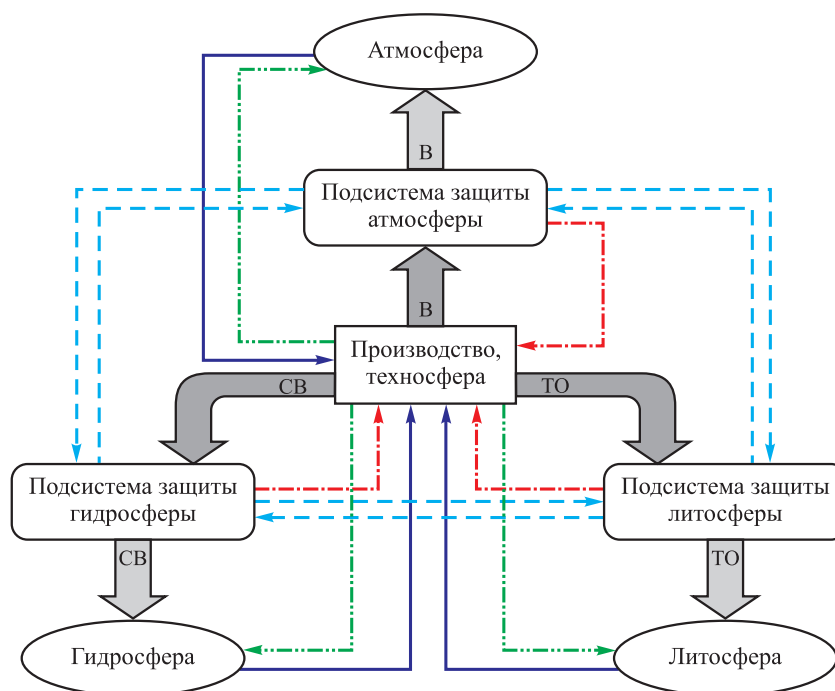


Рис. 1. Структура и взаимосвязи в системе производство – устройства защиты окружающей среды – природная среда:

В – выбросы; СВ – сточные воды; ТО – твердые отходы;

— — вторичные отходы; — — первичные безопасные отходы; — — ресурсы; — — вторичные материальные и энергетические ресурсы; — — очищенные и обезвреженные потоки СЗОС; — — потоки отходов вредных и опасных веществ

Fig. 1. Structure and interrelations in the system production – environmental protection devices – natural environment:

B – emissions; CB – wastewater; TO – solid waste;

— — secondary waste; — — primary non-hazardous waste; — — resources; — — secondary material and energy resources (SMR) and (SER); — — purified neutralized streams of EPS; — — streams of harmful and hazardous substances

Сфера производства и потребления (часть техносферы) использует природные ресурсы (сплошные линии) атмосферы, литосферы и гидросферы и возвращает в природную среду потоки первичных «безопасных» отходов (пунктирная линия с двумя точками), которые не требуют специальной обработки. Такие отходы рассеиваются в атмосферном воздухе, сбрасываются в водоемы, размещаются, например, в отвалах.

Потоки первичных отходов производства (выбросы, сточные воды, твердые отходы), которые требуют специальной обработки, направляются в соответствующие подсистемы защиты атмосферы, литосферы и гидросферы (входные потоки СЗОС, темные стрелки). Кроме первичных отходов в подсистемы защиты могут поступать вторичные отходы (второго уровня или ступени защиты), выделенные другими типами подсистем защиты (пунктирные линии). Например, в подсистему защиты атмосферы могут поступать газы из подсистем защиты литосферы и гидросферы, которые способны образоваться при термической обработке жидких и твердых отходов.

Выходные потоки подсистем защиты (см. рис. 1, светлые стрелки) включают потоки очищенных или обработанных отходов, направляемых соответственно в атмосферу, литосферу и гидросферу (основные потоки обработанных отходов), а также потоки вторичных

отходов, направляемых в производство в виде вторичных энергетических и материальных ресурсов (ВЭР и ВМР, штрихпунктирные линии) и (или) на следующий уровень обработки отходов (пунктирные линии).

На рис. 2 более детально изображены входные и выходные потоки подсистем защиты окружающей среды и дано описание их функционального назначения. Условно не показан поток в окружающую среду, который может миновать СЗОС. Этот поток может включать полезные и/или безопасные вещества, которые не целесообразно обрабатывать. На схеме показано, что структура выходных потоков СЗОС формируется в зависимости от количества и свойств веществ, входящих в состав первичных отходов (входной поток СЗОС – I).

Входные потоки подсистем защиты (первичные отходы в виде газов, жидкостей, твердых веществ металлургических предприятий или и других техносферных объектов) могут включать (см. рис. 2):

- опасные и вредные вещества;
- полезные вещества;
- безопасные вещества.

В подсистемах защиты окружающей среды должно произойти разделение веществ с учетом их свойств: степени опасности, количества и фазового состояния. После разделения потока первичных отходов в общем случае могут сформироваться четыре выходных потока

веществ из подсистем защиты первого уровня или ступени (СЗОС – I).

I – первый (основной) поток, прошедший очистку или обработку и не изменивший фазового состояния, направляется в окружающую среду. В состав этого потока могут входить экологически безопасные вещества:

- опасные и вредные вещества, но в безопасных количествах (например, выбросы, не превышающие предельно допустимых значений;
- полезные вещества;
- безопасные вещества, которые по техническим или экономическим причинам не целесообразно отделять от потока, направляемого в окружающую среду.

Вещества этого потока в зависимости от фазового состояния рассеиваются в атмосферном воздухе (газы), разбавляются водой водоемов (сбросы), направляются на свалки, в отвалы, накопители и другие объекты для хранения твердых отходов.

II – второй поток, в состав которого входят экологически безопасные вещества, уловленные подсистемами защиты первого уровня (СЗОС – I), может также направляться в окружающую среду. В отличие от первого потока, этот поток имеет другое фазовое состояние, например, твердые частицы из устройств очистки газов от пыли, или из устройств биохимической очистки сточных вод и т. п.

III – третий поток составляют опасные и вредные вещества, уловленные подсистемами защиты первого уровня (СЗОС – I). Этот поток или потоки должны направляться в подсистемы защиты второго уровня или второй ступени (СЗОС – II).

IV – четвертый поток формируют уловленные СЗОС – I опасные, вредные и полезные вещества, кото-

рые могут быть использованы для получения продукции в производстве, в котором образовались первичные отходы (например, металлическая или цементная пыль), или ином производстве (например, осадок или при очистке сточных вод от органики, красный шлам – отход цветной металлургии, который используется как сырье в черной металлургии).

Обратим внимание, что вторичные отходы СЗОС в общем случае могут иметь другое фазовое состояние по сравнению с первичными отходами. Таким образом, подсистемы защиты окружающей среды от газообразных, жидких и твердых отходов в общем случае должны быть взаимосвязаны, т. е. представлять единую систему, включающую несколько уровней защиты. Пример структуры такой комплексной подсистемы защиты приведен на рис. 3, где показана схема организации многоступенчатой и многоуровневой защиты окружающей среды только от выбросов (первичных отходов).

Загрязненные выбросы направляются в подсистему защиты атмосферного воздуха, в которой производится очистка газового потока из технологических установок (агломерационных машин, кислородных конвертеров и др.) с использованием энергии, химических реагентов, воды или других ресурсов (входные потоки СЗОС). На выходе подсистемы защиты атмосферы в общем случае возможно образование еще четырех потоков (вторичных отходов и вторичных материальных и энергетических ресурсов), краткое описание которых дано выше (см. рис. 2).

Удаляемые из смеси газов вещества могут быть в газообразном (продукты термической обработки (дожигания)), твердом (пыль), жидком (растворы) состоя-

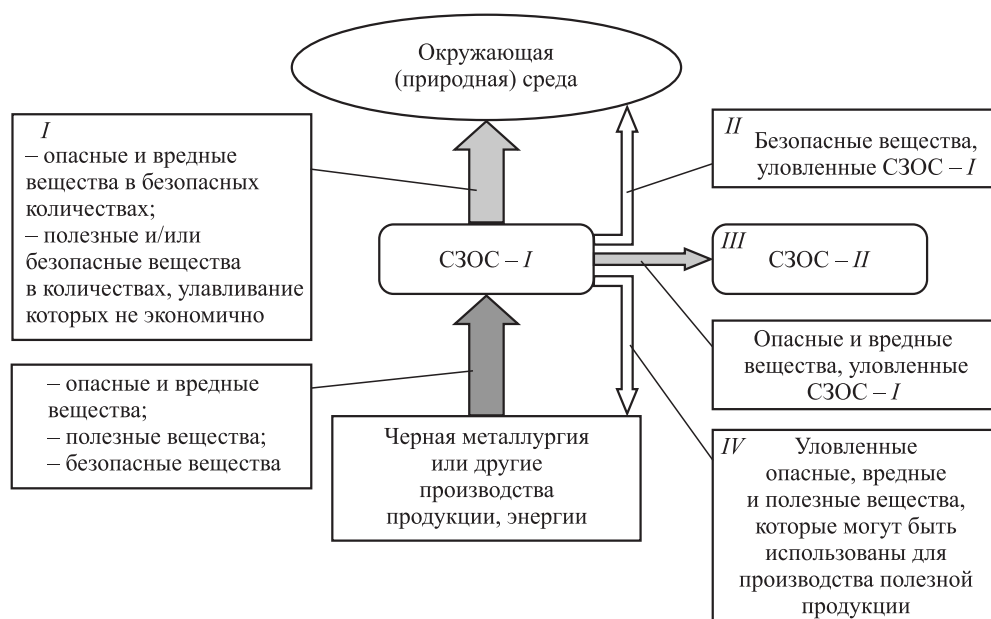


Рис. 2. Входные и выходные потоки подсистем защиты окружающей среды и их свойства, определяющие направление их использования

Fig. 2. Input and output flows of environmental protection subsystems and their properties determining the direction of their use

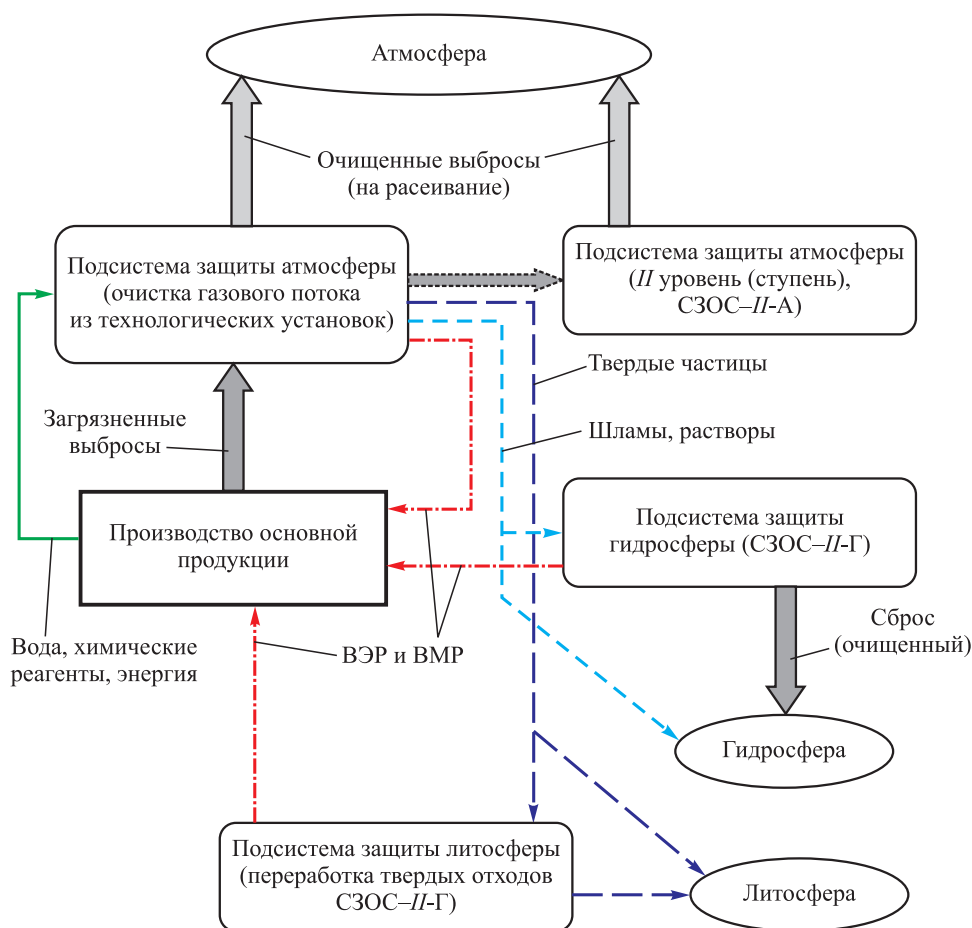


Рис. 3. Структура и взаимосвязи в многоступенчатых и многоуровневых подсистемах защиты окружающей среды (первичный отход – выбросы)

Fig. 3. Structure and interrelations in multistage and multilevel environmental protection subsystems (primary waste – emissions)

нии или в виде шлама (концентрированная взвесь твердых частиц в жидкости).

Газообразные вторичные отходы, не соответствующие требованиям безопасности, передаются на II ступень подсистемы защиты атмосферы от вредных газов (СЗОС – II-А).

Уловленные твердые и жидкие отходы, если они соответствуют требованиям экологической безопасности и не относятся к ВМР и ВЭР, направляются (штриховая линия) непосредственно в гидросферу или литосферу. В противном случае они должны направляться в устройства обработки (очистки, переработки) твердых и жидких отходов, т. е. в подсистемы защиты литосферы и гидросферы второго уровня (СЗОС – II-Г и СЗОС – II-Л).

В общем случае в подсистемах защиты атмосферы, литосферы и гидросферы, показанных на рис. 3, могут образоваться отходы, для которых потребуются соответствующие подсистемы защиты третьего, четвертого и более уровней. Из этих подсистем возможен выход четырех видов потоков (см. рис. 2). Важно отметить, что для реализации средств защиты должны рассматриваться различные варианты технологий, описанных,

например, в [24]. Многообразие сформированных вариантов систем защиты позволит повысить эффективность оптимального проектирования.

Объем (масса) отходов, переходящих на последующий уровень или ступень обработки, как правило, уменьшается. При этом в некоторых случаях последующие ступени очистки могут потребовать более сложных устройств. Например, крупные частицы в аэрозолях хорошо улавливаются простыми устройствами очистки, а для улавливания мелких частиц в СЗОС – II (вторая ступень) потребуются более сложные конструкции устройств с более высокими скоростями газов и распылением воды (например, скоростные газопромыватели с трубами Вентури).

В общем случае подсистема защиты атмосферы (см. рис. 1) может использоваться как следующий уровень очистки газов, поступающих из подсистем защиты гидросферы и литосферы, в которых в качестве вторичных отходов возможно образование газов.

Процессы очистки сточных вод могут сопровождаться не только образованием очищенных сбросов, но и образованием вторичных твердых отходов и газов (например, при термическом обезвреживании).

Обработка и утилизация твердых отходов в подсистемах защиты литосферы (см. рис. 1) также может привести к образованию вторичных отходов в виде газов (продуктов сгорания или разложения) или сточных вод.

Таким образом, в подсистему очистки выбросов возможно поступление потоков газов из подсистем обработки сбросов и твердых отходов (на рис. 3 они не показаны).

Обратим внимание, что подсистемы защиты гидросферы и литосферы, показанные на рис. 1, могут иметь в принципе аналогичные многоуровневые и многоступенчатые структуры, которые приведены на рис. 3 для выбросов.

Комплексные СЗОС могут включать несколько производственных отраслей. Например, шлаки черной металлургии используются в производстве строительных материалов и даже изделий из хрусталя. Поиск потребителей отходов целесообразно выполнять с помощью информационных подсистем, которые сопоставят информацию об отходах производства и потребления с данными о свойствах сырья и материалов потребителей ресурсов.

В идеальном оптимальном варианте системы защиты должны минимизировать массу отходов, направляемых в окружающую среду, обеспечивая экологическую и производственную безопасность. Естественно, при выборе вариантов структур СЗОС необходимо учитывать следующие ограничения:

- технические возможности реализации выбранной структуры системы защиты окружающей среды (наличие технологий и устройств переработки отходов на рынке);
- технико-экономическую целесообразность принятой системы защиты окружающей среды.

В заключение отметим, что формирование структур и оптимальное проектирование СЗОС являются лишь

частью более общей задачи. В ГОСТ Р 57702 – 2017 (п. 5.4.1) [29] указано, что «принцип системности, лежащий в основе создания безотходных производств, должен учитывать существующую и усиливающуюся взаимосвязь и взаимозависимость производственных, социальных и природных процессов».

Выводы

Простые схемы, в которых не организованы взаимосвязи между устройствами защиты окружающей среды от твердых, жидких и газообразных отходов, не могут обеспечить высокую степень безотходности производства. В общем случае принцип безотходности может быть реализован только в комплексных многоуровневых системах переработки сырья и утилизации отходов, включающих устройства и технологии различного назначения. Необходимым этапом решения задачи оптимального проектирования безотходных систем является формирование вариантов структур СЗОС. Предложено общее описание структуры системы, включающей: производство, подсистемы устройства защиты окружающей среды, природную (окружающую) среду и их взаимосвязь в виде потоков веществ и энергии. Отмечено, что на выходе устройств СЗОС в общем случае могут сформироваться потоки веществ, которые в зависимости от их свойств будут направлены в окружающую среду, в устройства защиты следующего уровня (ступени), а также в производство для замещения сырья или получения продукции. Системный подход к формированию вариантов реализации систем защиты окружающей среды позволит повысить эффективность их оптимального проектирования и степень безотходности производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Леонтьев Л.И., Дюбанов В.Г. Техногенные отходы черной и цветной металлургии и проблемы окружающей среды // *Экология и промышленность России*. 2011. № 4. С. 32–35.
2. Ярошенко Ю.Г., Гордон Я.М., Ходоровская И.Ю. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии / Под редакцией Ю.Г. Ярошенко. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 670 с.
3. Рогожников Д.А., Шопперт А.А., Логинова И.В. Экологические проблемы металлургического производства. Часть 1: Учебное пособие. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2017. 224 с.
4. Глушакова О.В., Черникова О.П. Влияние предприятий черной металлургии на качество атмосферного воздуха как экологической составляющей устойчивого развития территорий. Сообщение 2 // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 8. С. 561–571. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-561-571>
5. Большина Е.П. Экология металлургического производства: Курс лекций. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012. 155 с.
6. Ferronato N., Torretta V. Waste mismanagement in developing countries: A Review of Global Issues // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019. Vol. 16. No. 6. Article 1060. <http://doi.org/10.3390/ijerph16061060>
7. Шешуков О.Ю., Егизарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака // *Известия вузов*.
1. Leont'ev L.I., Dyubonov V.G. Technogenic waste of ferrous and non-ferrous metallurgy and environmental problems. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2011, no. 4, pp. 32–35. (In Russ.).
2. Yaroshenko Yu.G., Gordon Ya.M., Khodorovskaya I.Yu. *Energy-Efficient and Resource-Saving Technologies of Ferrous Metallurgy*. Yaroshenko Yu.G. ed. Yekaterinburg: Izdatel'stvo UIPTs, 2012, 670 p. (In Russ.).
3. Rogozhnikov D.A., Shoppert A.A., Loginova I.V. *Environmental Problems of Metallurgical Production. Part 1: Manual*. Yekaterinburg: Izdatel'stvo UMTs UPI, 2017, 224 p. (In Russ.).
4. Glushakova O.V., Chernikova O.P. Influence of ferrous metallurgy enterprises on atmospheric air quality as an ecological component of territories sustainable development. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 8, pp. 561–571. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-561-571>
5. Bol'shina E.P. *Ecology of Metallurgical Production: Lectures*. Novotroitsk: NUST MISiS, 2012, 155 p. (In Russ.).
6. Ferronato N., Torretta V. Waste mismanagement in developing countries: A Review of global issues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019, vol. 16, no. 6, article 1060. <http://doi.org/10.3390/ijerph16061060>
7. Sheshukov O.Yu., Egiazar'yan D.K., Lobanov D.A. Wasteless processing of ladle furnace and electric arc furnace slag. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 8, pp. 561–571. (In Russ.).

- Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 3. С. 192–199.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-192-199>
8. Беланов И.П., Наумова Н.Б., Семина И.С., Савенков О.А. Шлаки металлургического производства – перспективный материал для рекультивации техногенных отходов // Известия вузов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 12. С. 987–992.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-12-987-992>
9. Водолеев А.С., Андроханов В.А., Бердова О.В., Юмашева Н.А., Черданцева Е.С. Экологически безопасная консервация отходов железорудного обогащения // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 10. С. 792–797.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-792-797>
10. Баркан М.Ш., Березовский П.В. Технологические и эколого-экономические аспекты утилизации твердых отходов предприятий черной металлургии // Экология и промышленность России. 2011. № 7. С. 48–51.
11. Skaf M., Manso M.J., Aragon A., Fuente-Alonso J.A., Ortega-López V. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use // Resources, Conservation and Recycling. 2017. Vol. 120. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.12.009>
12. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsvivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 805–811.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>
13. Santamaría A., Rojí E., Skaf M., Marcos I., Gonzalez J.J. The use of steelmaking slags and fly ash in structural mortars // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 106. P. 364–373.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.121>
14. Duan W., Yu Q., Wang Z. Comprehensive analysis of the coal particle in molten blast furnace slag to recover waste heat. Energy and Fuels. 2017. Vol. 31. No. 8. P. 8813–8819.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01610>
15. Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2018. Vol. 118. No. 8. P. 825–844. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
16. Горбатюк С.М., Макаров П.С., Сухорукова М.А. К вопросу об экологической эффективности газоочистки и золоулавливания в горно-металлургической отрасли РФ // Известия вузов. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 6. С. 451–457.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-6-451-457>
17. Глушакова О.В., Черникова О.П. Влияние предприятий черной металлургии на качество атмосферного воздуха как экологической составляющей устойчивого развития территорий. Сообщение 1 // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 4. С. 292–301. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-292-301>
18. Симонян Л.М., Демидова Н.В. Изучение поведения диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли ДСП // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 11. С. 840–845. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-840-845>
19. Huang Y., Su W., Wang R., Zhao T. Removal of typical industrial gaseous pollutants: From carbon, zeolite, and metal-organic frameworks to molecularly imprinted adsorbents // Aerosol and Air Quality Research. 2019. Vol. 19. No. 9. P. 2130–2150.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.04.0215>
20. Liu J., Zhu F., Ma X. Industrial application of a deep purification technology for flue gas involving phase-transition agglomeration and dehumidification // Engineering. 2018. Vol. 4. No. 3. P. 416–420. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.009>
21. Kurella S., Bhukya P.K., Meikap B.C. Removal of H₂S pollutant from gasifier syngas by a multistage dual-flow sieve plate column wet scrubber // Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2017. Vol. 52. No. 6. P. 515–523.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1281690>
22. Gajdzik B., Wycislik A. Assessment of environmental aspects in a metallurgical enterprise // Metalurgija. 2012. Vol. 51. No. 4. P. 537–540.
- rous Metallurgy. 2021, vol. 64, no. 3, pp. 192–199. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-192-199>
8. Belanov I.P., Naumova N.B., Semina I.S., Savenkov O.A. Metallurgical production slags – promising material for technological waste reclamation. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018, vol. 61, no. 12, pp. 987–992. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-12-987-992>
9. Vodoleev A.S., Androkanov V.A., Berdova O.V., Yumasheva N.A., Cherdantseva E.S. Environmentally safe storage of wastes from iron-ore enrichment. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2017, vol. 60, no. 10, pp. 792–797. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-10-792-797>
10. Barkan M.Sh., Berezovskii P.V. Technological and ecological-economic aspects of solid waste disposal of ferrous metallurgy enterprises. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2011, no. 7, pp. 48–51. (In Russ.).
11. Skaf M., Manso M.J., Aragon A., Fuente-Alonso J.A., Ortega-López V. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use. Resources, Conservation and Recycling. 2017, vol. 120, pp. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.12.009>
12. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsvivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. Journal of Hazardous Materials. 2008, vol. 152, no. 2, pp. 805–811.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.093>
13. Santamaría A., Rojí E., Skaf M., Marcos I., Gonzalez J.J. The use of steelmaking slags and fly ash in structural mortars. Construction and Building Materials. 2016, vol. 106, pp. 364–373.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.121>
14. Duan W., Yu Q., Wang Z. Comprehensive analysis of the coal particle in molten blast furnace slag to recover waste heat. Energy and Fuels. 2017, vol. 31, no. 8, pp. 8813–8819.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01610>
15. Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2018, vol. 118, no. 8, pp. 825–844. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
16. Gorbatiuk S.M., Makarov P.S., Sukhorukova M.A. Environmental efficiency of gas purification and ash collection in Russian mining and metallurgical industry. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2020, vol. 63, no. 6, pp. 451–457. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-6-451-457>
17. Glushakova O.V., Chernikova O.P. Influence of ferrous metallurgy enterprises on atmospheric air quality as an ecological component of territories sustainable development. Report 1. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2021, vol. 64, no. 4, pp. 292–301. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-292-301>
18. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans' behavior in the process of zinc and lead removing from EAF dust. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 840–845. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-840-845>
19. Huang Y., Su W., Wang R., Zhao T. Removal of typical industrial gaseous pollutants: From carbon, zeolite, and metal-organic frameworks to molecularly imprinted adsorbents. Aerosol and Air Quality Research. 2019, vol. 19, no. 9, pp. 2130–2150.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.04.0215>
20. Liu J., Zhu F., Ma X. Industrial application of a deep purification technology for flue gas involving phase-transition agglomeration and dehumidification. Engineering. 2018, vol. 4, no. 3, pp. 416–420. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.009>
21. Kurella S., Bhukya P.K., Meikap B.C. Removal of H₂S pollutant from gasifier syngas by a multistage dual-flow sieve plate column wet scrubber. Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2017, vol. 52, no. 6, pp. 515–523.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1281690>
22. Gajdzik B., Wycislik A. Assessment of environmental aspects in a metallurgical enterprise. Metalurgija. 2012, vol. 51, no. 4, pp. 537–540.

23. Peng Wu, Lan Ying Jiang. Treatment of metallurgical industry wastewater for organic removal in China: Status, challenges, and perspectives // *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017. Vol. 3. No. 6. P. 1015–1031. <https://doi.org/10.1039/C7EW00097A>
24. Pinasseau A., Zerger B., Roth J., Canova M., Roudier S. Best available techniques (BAT) reference document for waste treatment // *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. <https://doi.org/10.2760/407967>
25. Каракеев В.И. Экономика природопользования: Учебник для академического бакалавриата. Москва: Издательство Юрайт, 2016. 478 с. URL: http://urait.ru/uploads/pdf_review/5857A386-8AA5-4AA8-A539-6FD08DD53884.pdf
26. Хорошавин Л.Б., Беляков В.А., Свалов Е.А. Основы технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов. Екатеринбург: УрФУ, 2016. 220 с.
27. Подгородецкий Г.С., Шульц Л.А. Современные направления развития и повышения энерго-экологической эффективности черной металлургии // *Экология и промышленность России*. 2016. Т. 20. № 4. С. 46–52.
28. Мещеряков С.В., Музафаров Е.Н., Шувалов Ю.А., Марьев В.А. О задачах объединенной информационноаналитической системы наилучших доступных технологий // *Экология и промышленность России*. 2012. № 10. С. 44–46.
29. ГОСТ Р 57702–2017. РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ. Обращение с отходами. Требования к малоотходным технологиям. Издание официальное. Москва: Стандартинформ, 2017.
30. Соколов А.К. Совершенствование и оптимизация нагрева металла в газовых печах методом математического моделирования. Иваново: ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», 2012. 256 с.
23. Peng Wu, Lan Ying Jiang. Treatment of metallurgical industry wastewater for organic removal in China: status, challenges, and perspectives. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017, vol. 3, no. 6, pp. 1015–1031. <https://doi.org/10.1039/C7EW00097A>
24. Pinasseau A., Zerger B., Roth J., Canova M., Roudier S. Best available techniques (BAT) reference document for waste treatment. *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. <https://doi.org/10.2760/407967>
25. Karakeyan V.I. *Economics of Environmental Management: Textbook*. Moscow: Yurait, 2016, 478 p. Available at URL: http://urait.ru/uploads/pdf_review/5857A386-8AA5-4AA8-A539-6FD08DD53884.pdf (In Russ.).
26. Khoroshavin L.B., Belyakov V.A., Svalov E.A. *Fundamentals of Technology of Industrial and Municipal Solid Waste Processing*. Yekaterinburg: UrFU, 2016, 220 p. (In Russ.).
27. Podgorodetskii G.S., Shul'ts L.A. Modern directions in development and improvement of energy-ecological efficiency of ferrous metallurgy. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2016, vol. 20, no. 4, pp. 46–52. (In Russ.).
28. Meshcheryakov S.V., Muzafarov E.N. Shuvalov Yu.A. Mar'ev V.A. On integrated information and analytical system of the best available technologies. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012, no. 10, pp. 44–46. (In Russ.).
29. *GOST R 57702-2017. Resource saving. Waste management. Requirements for low-waste technologies*. Moscow: Standartinform, 2017. (In Russ.).
30. Sokolov A.K. *Improvement and Optimization of Metal Heating in Gas Furnaces by Mathematical Modeling*. Ivanovo: Ivanovskii gosudarstvennyi energeticheskii universitet imeni V.I. Lenina, 2012, 256 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Анатолий Константинович Соколов, д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина
ORCID: 0000-0001-5956-567X
E-mail: sokolov@bjd.ispu.ru

Anatolii K. Sokolov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Life Safety, Ivanovo State Power University named after V.I. Lenin
ORCID: 0000-0001-5956-567X
E-mail: sokolov@bjd.ispu.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022
 После доработки 22.03.2022
 Принята к публикации 25.04.2022

Received 26.01.2022
 Revised 22.03.2022
 Accepted 25.04.2022

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 23.05.2022. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,25. Заказ 14961. Цена свободная.

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

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

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

CAST STRUCTURE AND PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEELS

ON COOLING RATE OF METAL MELT IN STEEL-POURING LADLE AND TUNDISH DURING STEEL CONTINUOUS CASTING

PENDULUM SURFACE PLASTIC DEFORMATION OF CYLINDRICAL BLANKS

INFORMATION-MODELING FORECASTING SYSTEM FOR THERMAL MODE OF TOP CONVERTER LANCE

WASTE-FREE TECHNOLOGIES: FORMATION OF MULTILEVEL STRUCTURES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION SYSTEMS