

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 65 Номер 8 2022

• ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ «МЕТАЛЛУРГИЯ – 2021»

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ
ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ
КОВШЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ**

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

**УПРАВЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА SANTOR CoCrFeMnNi**

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
В МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКАХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА
РЕЗУЛЬТАТОВ**

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДЕФОРМАЦИИ НА КАЧЕСТВО
СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК И МЕЛЮЩИХ ШАРОВ ПРИ ИХ ПРОИЗВОДСТВЕ
ИЗ ОТБРАКОВКИ РЕЛЬСОВЫХ СТАЛЕЙ**



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

ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 65, Номер 8, 2022

Научно-технический журнал
Издается с января 1958 г. ежемесячно

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

Volume 65, Number 8, 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

Главный редактор:

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник,
Президиум РАН; д.т.н., профессор, Национальный иссле-
довательский 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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Куринов 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

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

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 «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва

Симолян 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 Гуою, Институт перспективных материалов университета
Циньхуа, г. Шеньжень, Китай

Темлянцева 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

Шешуков 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: redjizv@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

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

Anatoli A. Brodov, Cand. Sci. (Econ.), Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow

Il'ya 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. Myshlyaev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Siberian State Industrial University, Novokuznetsk

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

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

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

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

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

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ
«МЕТАЛЛУРГИЯ – 2021»

- Рыбенко И.А., Конголи Ф. Определение оптимальных режимов технологии получения марганцевых сплавов из бедных карбонатных и оксидных руд в агрегате СЭР 531
- Иванов И.В., Эмурлаев К.И., Купер К.Э., Сафарова Д.Э., Батаев И.А. Структурные преобразования при отжиге холоднодеформированного высокоэнтروпийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 539
- Ренёв Д.С., Заякин О.В., Жучков В.И. Изучение времени плавления комплексных никельсодержащих ферросплавов в жидкой стали 548
- Якушевич Н.Ф., Запольская Е.М., Темлянцева М.В., Протопопов Е.В., Темлянцев Е.Н., Приходько М.С. Исследование процессов обезуглероживания периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров 555

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Громов В.Е., Коновалов С.В., Шлярова Ю.А., Ефимов М.О., Панченко И.А. Управление механическими свойствами высокоэнтропийного сплава Cantor $CoCrFeMnNi$ 563
- Савченко Н.Л., Севостьянова И.Н., Тарасов С.Ю. Упругопластические свойства трибологических слоев композитов WC – (Fe – Mn – C), формирующихся после высокоскоростного скольжения по стали 573

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Адилев Г., Поволоцкий А.Д., Рошин В.Е. Термодинамическое моделирование восстановления металлов в медеплавильных шлаках и экспериментальная проверка результатов 581

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ
ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ
И МАТЕРИАЛАХ

- Фастыковский А.Р., Добрянский А.В., Дорофеев В.В. Силовые условия прокатки в универсальных калибрах современных релесобалочных станов 590
- Уманский А.А., Юрьев А.Б., Симачев А.С., Думова Л.В. Исследование влияния параметров деформации на качество сортовых заготовок и мелющих шаров при их производстве из отбраковки рельсовых сталей 596

BASED ON THE MATERIALS
OF THE CONFERENCE “METALLURGY – 2021”

- Rybenko I.A., Kongoli F. Determination of optimal technological modes for obtaining manganese alloys from poor carbonate and oxide ores in a jet-emulsion unit 531
- Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Kuper K.E., Safarova D.E., Bataev I.A. Structural transformations during annealing of cold-worked high-entropy alloy $Al_{0.3}CoCrFeNi$.. 539
- Renew D.S., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Melting time of complex nickel-containing alloys in liquid steel 548
- Yakushevich N.F., Zapol'skaya E.M., Temlyantsev M.V., Protopopov E.V., Temlyantseva E.N., Prikhod'ko M.S. Decarburization of periclase-carbon and aluminum-periclase-carbon ladle refractories 555

MATERIAL SCIENCE

- Gromov V.E., Konovalov S.V., Shlyarova Yu.A., Efimov M.O., Panchenko I.A. Control of Cantor $CoCrFeMnNi$ high-entropy alloy mechanical properties 563
- Savchenko N.L., Sevost'yanova I.N., Tarasov S.Yu. Elastoplastic properties of tribological layers of WC – (Fe – Mn – C) composites formed after high-speed sliding on steel 573

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Adilov G., Povolotskii A.D., Roshchin V.E. Thermodynamic modeling of metal reduction in copper-smelting slags and experimental verification of its results 581

INNOVATIONS IN METALLURGICAL
INDUSTRIAL AND LABORATORY
EQUIPMENT, TECHNOLOGIES
AND MATERIALS

- Fastykovskii A.R., Dobryanskii A.V., Dorofeev V.V. Power conditions of rolling in universal calibers of modern rail-beam mills 590
- Umanskii A.A., Yur'ev A.B., Simachev A.S., Dumova L.V. Influence of deformation parameters on quality of billets and grinding balls during their production from rejects of rail steels 596



Оригинальная статья

УДК 669

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-531-538

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2364>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ БЕДНЫХ КАРБОНАТНЫХ И ОКСИДНЫХ РУД В АГРЕГАТЕ СЭР

И. А. Рыбенко¹, Ф. Конголи²

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

² FLOGEN Technologies Inc. (3422 Old Capitol Trail No. 791 Wilmington, DE USA, 19808-6192)

Аннотация. В работе представлены результаты разработки и исследования новой ресурсосберегающей технологии переработки бедных оксидных и карбонатных марганцевых руд в агрегате струйно-эмульсионного типа СЭР. Рассмотрены основные принципы создания струйного агрегата и технология переработки пылевидных марганцевых руд. Для предварительного восстановления марганца из высших оксидов или разложения карбонатов, а также удаления влаги из руды предлагается использовать восстановительный газ, который является продуктом реализации технологии восстановления марганца в агрегате СЭР. Таким образом предлагается замкнуть процесс, то есть создать согласованный поток вещества и энергии, проходящий через основной агрегат СЭР, и подготовительный агрегат кипящего слоя. Основная задача расчета предлагаемой технологии заключается в определении расхода сырой руды в агрегате кипящего слоя, чтобы получить заданный выход полупродукта и одновременно обеспечить возможность полного перевода высших оксидов или карбонатов сырой руды в низшие оксиды восстановительным газом, получаемым в основном агрегате. Для решения этой проблемы поставлена и реализована задача оптимизации. Первый этап – подбор состава и расхода восстановительного газа и определение расхода исходной марганцевой руды, обеспечивающего выход заданного количества полупродукта. Второй этап – решение задачи оптимизации по выходу и составу газа, который должен обеспечивать процесс восстановления во втором агрегате. В работе представлены результаты расчета технологии переработки в агрегате СЭР для оксидной руды Селезенского и карбонатной руды Усинского месторождений. Проведен сравнительный анализ двух вариантов переработки марганцевых руд по предлагаемой технологии и по технологии без предварительного восстановления и обжига. Предложенная технология переработки марганцевых руд в агрегате СЭР с замкнутым циклом позволяет значительно снизить удельные расходы материалов, повысить производительность, значительно уменьшить энергоёмкость процесса по сравнению с технологией переработки бедных марганцевых руд без предварительного восстановления или обжига.

Ключевые слова: агрегат струйно-эмульсионного типа, бедная пылевидная марганцевая руда, восстановление марганца, ресурсосберегающая технология

Для цитирования: Рыбенко И.А., Конголи Ф. Определение оптимальных режимов технологии получения марганцевых сплавов из бедных карбонатных и оксидных руд в агрегате СЭР // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 531–538.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-531-538>

Original article

DETERMINATION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL MODES FOR OBTAINING MANGANESE ALLOYS FROM POOR CARBONATE AND OXIDE ORES IN A JET-EMULSION UNIT

I. A. Rybenko¹, F. Kongoli²

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

² FLOGEN Technologies Inc. (3422 Old Capitol Trail No. 791 Wilmington, DE USA, 19808-6192)

Abstract. The paper presents the results of development and research of a new resource-saving technology for processing poor oxide and carbonate manganese ores in a unit of jet-emulsion type. The basic principles of creating a jet unit and the technology of processing pulverized manganese ores are considered. For the preliminary reduction of manganese from higher oxides or carbonates decomposition, as well as the removal of moisture from the ore, it is proposed to use a reducing gas, which is a product of the implementation of manganese reduction technology in jet-emulsion unit. Thus, the authors propose to close the process, that is, to create a consistent flow of substance and energy passing through the main jet-emulsion unit and the preparatory unit of the fluidized bed. The main task of calculating the proposed technology is to determine the consumption of crude ore in the fluidized bed unit in order to obtain a given yield of the intermediate product and at the same time to ensure the possibility of complete conversion of

high oxides or carbonates of crude ore into lower oxides by reducing gas produced in the main unit. To solve this problem, an optimization task was set and implemented. The first stage is selection of composition and consumption of the reducing gas and determination of consumption of the initial manganese ore, which provides the output of a given amount of the intermediate product. The second stage is solution of the optimization problem for output and composition of the gas, which should ensure the recovery process in the second unit. The paper presents the results of calculating the processing technology in the jet-emulsion unit for oxide ore of the Selezen'skoe and carbonate ore of the Usinskoe deposits. A comparative analysis of two options for processing manganese ores by the proposed technology and by the technology without preliminary recovery and roasting was carried out. The proposed technology of processing manganese ores in a closed-cycle jet-emulsion unit allows one to significantly reduce the specific costs of materials, increase productivity, and significantly reduce the energy intensity of the process compared to the technology of processing poor manganese ores without preliminary reduction or roasting.

Keywords: unit of jet-emulsion type, poor pulverized manganese ore, manganese recovery, resource-saving technology

For citation: Rybenko I.A., Kongoli F. Determination of optimal technological modes for obtaining manganese alloys from poor carbonate and oxide ores in a jet-emulsion unit. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 531–538. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-531-538>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ферромарганец получают, в основном, в шахтных руднотермических печах. Эти технологии достаточно хорошо отработаны [1–3], однако они являются энергозатратными. Получить высокое извлечение марганца из относительно бедных руд достаточно сложно из-за значительных затрат на их обогащение, особенно высокзатратной является технология переработки карбонатных руд [4–8]. В связи с этим предлагается технология прямого получения ферромарганца и марганцевых сплавов из пылевидных и мелкофракционных материалов в агрегате струйно-эмульсионного типа (СЭР) [9, 10], направленная, прежде всего, на переработку карбонатных руд и пылевидных окисленных концентратов [11, 12]. В основу непрерывного металлургического процесса струйно-эмульсионного типа СЭР положена идея реализации принципов синергетики и неравновесной термодинамики, позволившая создать теоретические основы процесса и универсальную конструкцию агрегата, в котором возможно осуществление различных процессов и технологий [9–18].

Основные принципы, положенные в основу процесса СЭР, сформулированы следующим образом: создание в реакционной камере большой реакционной поверхности с последующей организацией вынужденного движения образовавшейся газовой взвеси под давлением; использование эффекта газодинамического запирания выходного канала; создание неравновесного стационарного колебательного режима при заданном уровне давления; нижняя подача в вертикальный колонный реактор образовавшейся в реакционной камере двухфазной рабочей смеси [11, 12].

На основе этих принципов удалось перейти от системы пространственно разделенных металла, шлака и газа к потоку двухфазной среды, представляющей собой систему, состоящую из огромного количества микрореакторов, в которых в соизмеримых массовых соотношениях присутствуют металлическая, шлаковая и газовая фазы. Это обеспечивает высокие скорости тепломассообменных процессов, окислительно-восстановительных реакций и фазовых превращений [11, 12].

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

Технологическая схема переработки мелкофракционных марганцевых руд в агрегате СЭР представлена на рис. 1. Шихтовые материалы (марганцевый концентрат, уголь, пылевидные отходы, шлакообразующие) из системы подготовки шихты подаются в расходные бункеры 1, из которых через питатели 2 и дозатор 3 попадают в смеситель 4, а затем через бункер-питатель 5, ящичный конвейер 6 и шнековый питатель 7 под давлением подаются в реактор-осциллятор 8 агрегата СЭР, где при взаимодействии встречных струй кислорода или воздуха осуществляется диспергация шихты и неполное сжигание топлива до оксида СО [11, 12]. Приготовленная в этом реакторе газовзвесь через газодинамически запираемый соединительный канал 9 подается в нижнюю часть колонного реактора 12 под высокий слой газошлаковой эмульсии. В реакторе происходит газификация и дожигание более крупных частиц твердого топлива и восстановление оксидов.

К нижней части колонного реактора присоединяется индукционно подогреваемый копильник 13, в котором накапливаются восстановленные из оксидов железа, марганец и другие металлы. Обедненный, сильно вспененный шлак выталкивается под давлением из верхней части колонного реактора через соединительный канал 10 в шлакоприемник 18 с гранулятором 19. Полученный шлак может быть использован в качестве стройматериалов, адсорбентов и т.п.

Реакционный газ состоит преимущественно из оксида углерода, является очень эффективным восстановителем. Из верхней части шлакоприемника, который также играет роль сепаратора газа и шлака, подается под давлением в агрегат кипящего слоя 20 с марганцевым концентратом для предварительного восстановления до MnO оксидного концентрата или обжига карбонатного. Реализация этапа предварительной обработки марганцевого концентрата восстановительным газом из агрегата СЭР позволяет резко снизить энергоемкость производства ферромарганца [9].

Восстановленные в колонном реакторе 12 железо и марганец собираются в индукционно подогреваемом копильнике 13 и через летку 14 выпускаются (непре-

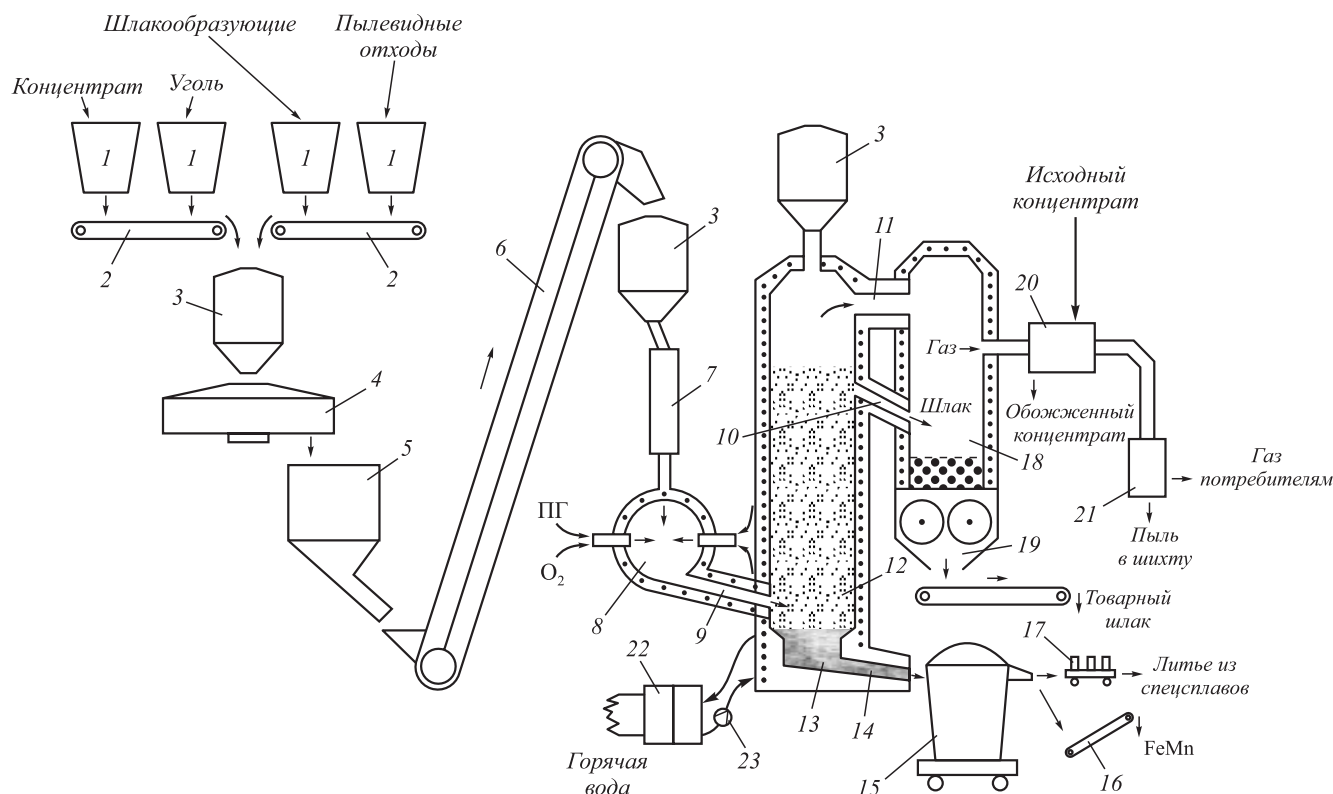


Рис. 1. Технологическая схема переработки мелкофракционных марганцевых концентратов:

1 – расходные бункеры; 2 – питатели; 3 – дозаторы; 4 – смеситель; 5 – бункер-питатель; 6 – ящичный конвейер; 7 – шнековый питатель; 8 – струйный реактор-осциллятор; 9 – 11 – соединительные каналы; 12 – колонный рафинирующий отстойник; 13 – индукционно подогреваемый копильник; 14 – летка для металла; 15 – приемный ковш или индукционная печь типа «Presspour»; 16 – разливочная машина; 17 – линия для специального литья; 18 – шлакоприемник; 19 – гранулятор высокопористого шлака; 20 – агрегат для сушки, обжига и предварительного восстановления концентрата; 21 – газопромыватель; 22 – теплообменник; 23 – циркуляционный насос; ПГ – природный газ

Fig. 1. Technological scheme for processing of small-fraction manganese concentrates:

1 – service bunkers; 2 – feeders; 3 – dispensers; 4 – mixer; 5 – bunker-feeder; 6 – box conveyor; 7 – screw feeder; 8 – jet reactor-oscillator; 9 – 11 – connecting channels; 12 – column refining settler; 13 – induction heating removable hoard; 14 – notch for metal; 15 – receiving ladle or induction furnace of the “Presspour” type; 16 – filling machine; 17 – line for special casting; 18 – slag receiver; 19 – highly porous slag granulator; 20 – unit for drying, firing and pre-recovery of the concentrate; 21 – gas washer; 22 – heat exchanger; 23 – circulation pump; ПГ – natural gas

рывно или периодически) в ковш или индукционную печь 15, где происходит усреднение состава металла, а в случае реализации технологии получения марганцовистых сталей – доводка металла до заданного состава. Из такого металла можно получать специальное литье, например, износостойкие детали [12]. Задача обеспечения стойкости элементов агрегата решается с помощью автоматизированной системы формирования и поддержания гарнисажа, включающей теплообменники высокого давления 22, средства контроля и управления [9]. На рис. 1 также показаны соединительный канал 11, разливочная машина 16, линия для специального литья 17, газопромыватель 21, циркуляционный насос 23.

Рассмотренная технология может быть применена для переработки марганцевых концентратов, например, Селезеньского месторождения Кемеровской области, особенно для переработки бедных пылевидных фракций (14 – 24 % Mn), которых в этих концентратах

почти половина. Это позволит уменьшить количество хвостов, увеличить степень извлечения марганца и продлить срок эксплуатации месторождения.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ

Для предварительного восстановления марганца и удаления влаги из руды предлагается использовать восстановительный газ, который является продуктом реализации технологии восстановления марганца в агрегате СЭР, и таким образом замкнуть процесс, то есть создать согласованный поток вещества и энергии, проходящий через основной и подготовительный (второй) агрегаты [11, 12]. Схема материальных и энергетических потоков для предлагаемой технологии приведена на рис. 2.

Основная задача расчета предлагаемой технологии заключалась в определении такого расхода сырой руды в агрегате кипящего слоя, чтобы получить заданный

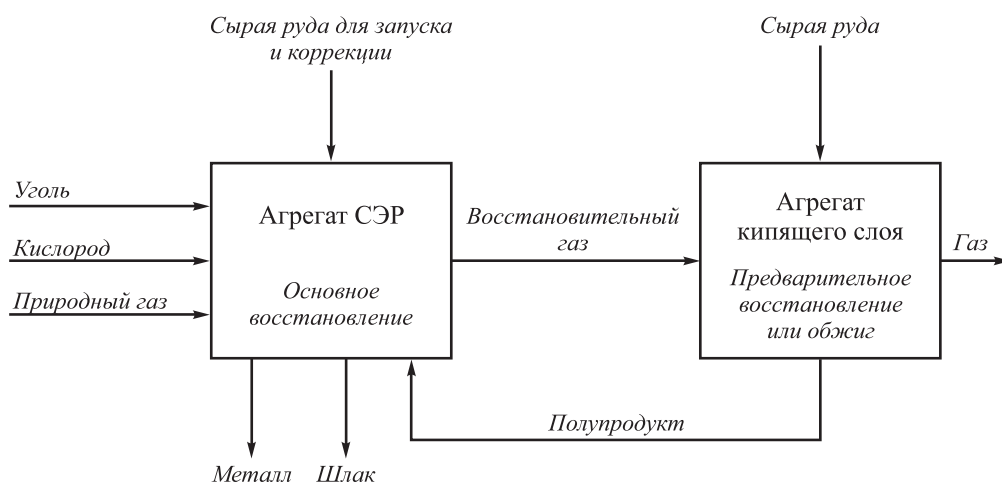


Рис. 2. Схема реализации технологии переработки марганцевых руд

Fig. 2. Scheme of implementation of manganese ore processing technology

выход полупродукта (в расчете выход полупродукта принят 1 кг/с) и одновременно обеспечить возможность полного перевода высших оксидов или карбонатов сырой руды в низшие оксиды восстановительным газом, получаемым в основном агрегате [11, 12]. Для решения этой проблемы была поставлена и реализована задача оптимизации. На первом этапе решалась задача подбора состава и расхода восстановительного газа, необходимого для полного восстановления высших оксидов марганца или разложения карбонатов, и определялся расход исходной марганцевой руды, обеспечивающий выход заданного количества полупродукта [11, 12].

При этой производительности осуществлялся расчет процесса в основном агрегате СЭР и определялся состав продуктов. Решалась задача оптимизации по выходу и составу газа, который должен обеспечивать процесс восстановления во втором агрегате. Определялись такие расходы угля и кислорода, при которых состав отходящего газа соответствовал необходимому, при выполнении ограничений на условия материального и теплового балансов при заданной температуре и на условия реализации восстановительных процессов при заданной степени восстановления железа и марганца. Для рассматриваемой технологии переработки марганцевых руд в агрегате типа СЭР с использованием инструментальной системы был проведен расчет на примере оксидной селезеньской и карбонатной усинской марганцевых руд [11, 12].

РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУДЫ

СЕЛЕЗЕНЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мелкофракционная (2,5 – 8,0 мм) марганцевая руда Селезеньского месторождения имеет следующий химический состав [19], % (по массе): MnO 5,68; MnO₂ 31,66; SiO₂ 31,46; CaO 0,20; Fe_{общ} 14,30; P 0,12;

S 0,10; MgO 0,33; BaO 3,00; Cu 0,05; Zn 0,05; Pb 0,01; ППП 8,20.

Поскольку большая часть марганца в руде находится в виде оксида MnO₂, предлагается перевести его в низший оксид MnO в агрегате кипящего слоя путем использования восстановительного газа (расход 1,074 кг/с), который является продуктом реализации технологии восстановления марганца в основном агрегате СЭР (химический состав, % (по массе): CO 87,69; CO₂ 0,62; N₂ 0,75; H₂ 2,01; H₂O 8,93).

Полученный в результате решения задачи оптимизации расход окисленной руды составил 1,26 кг для получения 1 кг полупродукта.

После предварительного восстановления исходной руды в агрегате кипящего слоя получается полупродукт, который подается в первый реактор основного агрегата СЭР, где осуществляется восстановление оксидов марганца и железа. Материальный и тепловой балансы процесса приведены в табл. 1, 2. В результате реализации технологии получается марганцевый сплав состава, % (по массе): Fe 29,37; C 3,00; Mn 66,17; Si 1,42.

РАСЧЕТ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУДЫ

УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Специфической особенностью карбонатных марганцевых руд является многообразие минеральных форм марганца и гранулометрия (от долей миллиметров до нескольких сантиметров). Главные рудные минералы – карбонаты марганца: родохрозит, манганокальцит и марганцовистый кальцит. Химический состав марганцевой руды Усинского месторождения, % (по массе): Mn 19,33; P 0,18; Fe 5,96; SiO₂ 16,33; Al₂O₃ 1,67; CaO 14,84; MgO 3,17; S 0,06; ППП 24,98.

Результаты исследования процесса восстановления карбонатной марганцевой руды углем в инструментальной системе [7, 8] приведены на рис. 3. Расчет реали-

Т а б л и ц а 1

Материальный баланс технологии переработки селезеньских руд

Table 1. Material balance of processing technology for the ores of Selezen'skoe deposit

Входные потоки	кг/с	%
Полупродукт	1,000	47,94
Уголь	0,477	22,84
Силикомарганец (отходы)	0,050	2,40
Кислород	0,508	24,42
Природный газ	0,050	2,40
Расход материалов	2,085	100,00
Выходные потоки		
Металл	0,448	21,48
Шлак	0,566	27,05
Газ	1,071	51,47
Выход продуктов	2,085	100,00

зован для 1 кг марганцевой руды. Наилучшие условия для восстановления марганца соответствуют расходу угля 0,40 – 0,45 кг. При этих условиях содержание восстановленного марганца составляет 60 %, его оксида от 8 до 12 %. Газовая фаза состоит из 90 % CO, 6 % испарившегося марганца и 4 % водорода. Восстановление возможно при большом (порядка 10 – 12 %) избытке углерода в системе.

Т а б л и ц а 2

Тепловой баланс технологии переработки селезеньских руд

Table 2. Thermal balance of processing technology for the ores of Selezen'skoe deposit

Приход	кДж/с	ГДж/т
Тепло экзотермических реакций	5540,6	12,364
Тепло индуктора	1500,0	3,348
Итого	7040,6	15,712
Расход		
Тепло металла	657,9	1,468
Тепло шлака	620,9	1,386
Тепло газа	2645,4	5,904
Тепло энд. реакций	2516,4	5,615
Потери тепла	600,0	1,339
Итого	7040,6	15,712

Технология получения марганцевого сплава из усинской руды аналогична предыдущей технологии переработки селезеньской руды. Отличие заключается в том, что в усинской руде большинство соединений находится в виде карбонатов. Для их разложения также предлагается использовать восстановительный газ, отходящий из основного агрегата СЭР, следующего химического состава, % (по массе): CO 89,58; CO₂ 0,63; N₂ 0,76; H₂ 2,26; H₂O 6,78. Расход газа составил 1,099 кг/с.

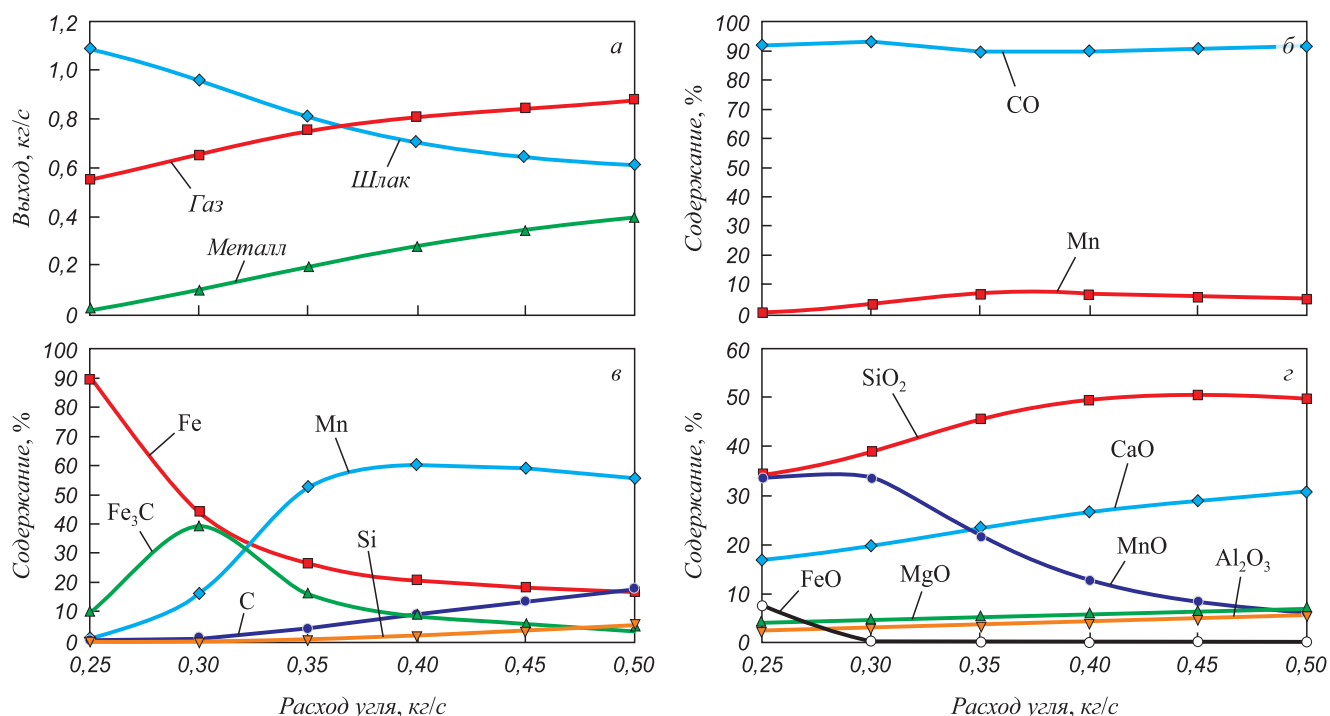


Рис. 3. Зависимости параметров процесса восстановления марганца из усинской марганцевой руды от расхода угля

Fig. 3. Dependences of the parameters of manganese recovery from the manganese ore of Usinskoe deposit on coal consumption

После предварительного восстановления получается полупродукт, который затем поступает для окончательной переработки в основной агрегат СЭР. Расход карбонатной руды для получения 1 кг полупродукта составил 1,406 кг/с. Материальный и тепловой балансы для этого процесса приведены в табл. 3, 4. Конечный продукт имеет следующий состав, % (по массе): Fe 18,33; C 3,00; Mn 77,47; Si 1,16.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ

Результаты расчета технологии с предварительным обжигом также показали значительное улучшение тех-

нико-экономических показателей по сравнению с безобжиговой технологией: увеличение производительности на 0,12 кг/с, снижение удельных расходов угля и кислорода в два раза, уменьшение энергоемкости процесса почти в два раза (табл. 5).

Сравнительный анализ энергоемкости технологий переработки марганцевых руд в агрегате СЭР с традиционной технологией в руднотермической печи [3] представлен в табл. 6.

Выводы

Предложенная технология переработки марганцевых руд в агрегате типа СЭР с замкнутым циклом позволяет значительно снизить удельные расходы материалов, по-

Т а б л и ц а 3

Материальный баланс технологии переработки усинских руд

Table 3. Material balance of processing technology for the ores of Usinskoe deposit

Входные потоки	кг/с	%
Полупродукт	1,000	43,37
Уголь	0,531	23,03
Силикомарганец (отходы)	0,050	2,17
Известь	0,098	4,25
Кислород	0,577	25,03
Природный газ	0,050	2,17
Расход материалов	2,306	100,00
Выходные потоки		
Металл	0,365	15,83
Шлак	0,770	33,39
Газ	1,171	50,78
Выход продуктов	2,306	100,00

Т а б л и ц а 4

Тепловой баланс технологии переработки усинских руд

Table 4. Thermal balance of processing technology for the ores of Usinskoe deposit

Приход	кДж/с	ГДж/т
Тепло экзотермических реакций	5412,4	14,823
Тепло индуктора	1500,0	4,108
Итого	6912,4	18,931
Расход		
Тепло металла	545,2	1,493
Тепло шлака	902,1	2,471
Тепло газа	2728,3	7,472
Тепло энд. реакций	2136,8	5,852
Потери тепла	600,0	1,643
Итого	6912,4	18,931

Т а б л и ц а 5

Сравнительный анализ показателей технологии переработки марганцевых руд Селезенского и Усинского месторождений

Table 5. Comparative analysis of processing technology indicators of manganese ores of Selezenskoe and Usinskoe deposits

Показатель	Селезенская руда		Усинская руда	
	С предварительным восстановлением	Без предварительного восстановления	С предварительным обжигом	Без предварительного обжига
Марганцевая руда, кг/т	2811,12	2969,04	3850,7	4062,20
Уголь, кг/т	1063,42	2917,22	1363,82	2488,80
Силикомарганец (отходы), кг/т	111,55	148,45	136,94	203,10
Кислород, м ³ /т	793,80	2184,30	1035,1	2012,60
Природный газ, м ³ /т	151,99	202,27	186,58	276,70
Производительность, кг/с	0,45	0,34	0,37	0,25
Энергоемкость, ГДж/т	43,10	97,60	54,60	94,10
Содержание марганца, %	66,17	66,00	77,47	72,15

Сравнительный анализ разработанной и традиционной технологий переработки марганцевых руд

Table 6. Comparative analysis of the developed and traditional technologies for manganese ores processing

Технологии	Энергозатраты, ГДж/т металла			
	Обжиг	Агломерация	Плавка	Итого
Традиционная технология				
Плавка в руднотермической печи (карбонатный концентрат – 28,7 % Mn)	5,1	13,4	72,0	90,5
Технологии на основе агрегата типа СЭР				
Сырая усинская карбонатная руда (19 % Mn)	Энергия отх. газов	–	54,6	54,6
Мелкофракционная обогащенная селезеньская руда (24 % Mn)	Энергия отх. газов	–	43,1	43,1

высить производительность и значительно уменьшить энергоёмкость процесса по сравнению с технологией переработки бедных марганцевых руд без предварительного восстановления и обжига. Наблюдается значитель-

ное преимущество по энергозатратам предложенной технологии переработки марганцевых руд в агрегате СЭР по сравнению с традиционной технологией выплавки ферромарганца в руднотермической печи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- Смирнов Л.А., Тигунов Л.П. Марганец в своем отечестве // Металлы Евразии. 1999. № 6. С. 20–23.
- Емлин Б.И., Гасик М.И. Справочник по электротермическим процессам. М.: Metallurgiya, 1978. 288 с.
- Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. М.: Metallurgiya, 1992. 239 с.
- Дедов П.И., Свитов В.С. Обогащительная фабрика карбонатных марганцевых руд. Свердловск: изд. Уралмеханобр, 2004. 400 с.
- Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Прошунин И.Е. Получение высококачественных концентратов при обогащении марганцевых руд. Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2019. 182 с.
- Литвинцева Э.Г., Тигунов Л.П., Броницкая Е.С. и др. Разработка эффективных способов обогащения и переработки окисленных и карбонатных руд марганца месторождений России. В кн.: Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Красноярск: КНИИГиМС, 2001. С. 138–143.
- Ding P., Liu Q.J., Pang W.H. A review of manganese ore beneficiation situation and development // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 380-384. P. 4431–4433. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.380-384.4431>
- Wang Z., Yang D., Yang K., Guo L., Tan J. A green enriching process of Mn from low grade ore of manganese carbonate // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 644-650. P. 5427–5430. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.644-650.5427>
- Цымбал В.П., Кожмяченко В.И., Рыбенко И.А., Падалко А.Г. Оленников А.А. Использование принципов самоорганизации и диссипативных структур при создании нового струйно-эмульсионного металлургического процесса // Известия вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 45. № 8. С. 572–577. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-8-572-577>
- Tsymbal V.P., Kozhemyachenko V.I., Rybenko I.A., Mochalov S.P., Padalko A.G., Kalashnikov S.N., Krasnoperov S.Yu., Ermakova L.A., Olennikov A.A. Background and principles of self-organizing jet-emulsion metallurgical unit // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. Article 012018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/150/1/012018>
- Рыбенко И.А. Оптимизация технологий в струйно-эмульсионном металлургическом агрегате с использованием методики и инструментальной системы моделирования // Черная металлургия. 2015. № 8. С. 572–577.
- Smirnov L.A., Tiginov L.P. Manganese in his fatherland. *Metally Evrazii*. 1999, no. 6, pp. 20–23. (In Russ.).
- Emlin B.I., Gasik M.I. *Handbook of Electrothermal Processes*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 288 p. (In Russ.).
- Tolstoguzov N.V. *Theoretical Foundations and Technology of Melting of Siliceous and Manganese Alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1992, 239 p. (In Russ.).
- Dedov P.I., Svitov V.S. *Processing Plant of Carbonate Manganese Ores*. Sverdlovsk: izd. Uralmexanobr, 2004, 400 p. (In Russ.).
- Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Proshunin I.E. *Obtaining High-Quality Concentrates during Manganese Ores Dressing*. Novokuznetsk: izd. SibSIU, 2019, 182 p. (In Russ.).
- Litvintseva E.G., Tiginov L.P., Bronitskaya E.S., etc. Development of effective methods of dressing and processing of oxidized and carbonate ores from Russian manganese deposits. In: *State of Russian Manganese Ore Base and Issues of Providing the Industry with Manganese*. Krasnoyarsk: KNIIGiMS, 2001, pp. 138–143. (In Russ.).
- Ding P., Liu Q.J., Pang W.H. A review of manganese ore beneficiation situation and development. *Applied Mechanics and Materials*. 2013, vol. 380-384, pp. 4431–4433. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.380-384.4431>
- Wang Z., Yang D., Yang K., Guo L., Tan J. A green enriching process of Mn from low grade ore of manganese carbonate. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 644-650, pp. 5427–5430. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.644-650.5427>
- Tsymbal V.P., Kozhemyachenko V.I., Rybenko I.A., Padalko A.G. Olennikov A.A. Usage of the principles of self-organization and dissipative structures in a new jet-emulsion metallurgical process. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 45, no. 8, pp. 572–577. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-8-572-577>
- Tsymbal V.P., Kozhemyachenko V.I., Rybenko I.A., Mochalov S.P., Padalko A.G., Kalashnikov S.N., Krasnoperov S.Yu., Ermakova L.A., Olennikov A.A. Background and principles of self-organizing jet-emulsion metallurgical unit. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, article 012018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/150/1/012018>
- Rybenko I.A. The optimization of the technologies in the jetemulsive metallurgical plant with the use of the methodology and instrumented system of the simulation. *Ferrous Metallurgy. Bulletin*

- гия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017. № 3. С. 60–66.
12. Рыбенко И.А. Развитие теоретических основ и разработка ресурсосберегающих технологий прямого восстановления металлов с использованием метода и инструментальной системы моделирования и оптимизации: автореф. дис. ... докт. техн. наук: спец. 05.16.02. Новокузнецк, 2018. 40 с.
 13. Nicolis G., Prigogine I. *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*. New York: Wiley, 1977. 491 p.
 14. Haken H. *Synergetics. An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 1978. 351 p.
 15. Prigogine I., Stengers I., Toffler A. *Order Out of Chaos. Man's New Dialogue with Nature*. London: Heinemann, 1984.
 16. Kondepudi D., Prigogine I. *Modern Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 523 p.
 17. Gladyshev G.P. Hierarchical thermodynamics rules the world to the extent of its applicability // *Norwegian Journal of Development of the International Science*. 2019. No. 27. P. 60–65.
 18. Pat. 5.558.695 USA. Process and unit for continuous metal refinement / V.P. Tsymbal, S.P. Mochalov, K.M. Shakirov, R.S. Aizatulov, B.A. Kustov, N.I. Mikheev, A.I. Toropov. 1995.
 19. Яшин В.Д., Колпак В.П., Дмитриенко В.И. и др. Селезенская площадь проявлений марганцевых руд и перспективы их использования на ОАО «Запсибметкомбинат». В кн.: Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Красноярск: КНИИГиМС, 2001. С. 44–45.
 12. Rybenko I.A. *Development of theoretical foundations and resource-saving technologies for direct reduction of metals using the method and instrumental system of modeling and optimization: Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.* Novokuznetsk, 2018, 40 p. (In Russ.).
 13. Nicolis G., Prigogine I. *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*. New York: Wiley, 1977, 491 p.
 14. Haken H. *Synergetics. An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 1978, 351 p.
 15. Prigogine I., Stengers I., Toffler A. *Order Out of Chaos. Man's New Dialogue with Nature*. London: Heinemann, 1984.
 16. Kondepudi D., Prigogine I. *Modern Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2015, 523 p.
 17. Gladyshev G.P. Hierarchical thermodynamics rules the world to the extent of its applicability. *Norwegian Journal of Development of the International Science*. 2019, no. 27, pp. 60–65.
 18. Tsymbal V.P., Mochalov S.P., Shakirov K.M., Aizatulov R.S., Kustov B.A., Mikheev N.I., Toropov A.I. *Process and unit for continuous metal refinement*. Pat. USA 5.558.695. 1995.
 19. Yashin V.D., Kolpak V.P., Dmitrienko V.I., etc. Selezenskaya area of manganese ore manifestations and prospects for their use at JSC Zapsibmetkombinat. In: *State of Russian Manganese Ore Base of Russia and Issues of Providing the Industry with Manganese*. Krasnoyarsk: KNIIGiMS, 2001, pp. 44–45. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

ORCID: 0000-0003-1679-0839

E-mail: rybenkoi@mail.ru

Флориан Конголи, доктор философии, президент, FLOGEN Technologies Inc.

E-mail: fkongoli@icloud.com

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

ORCID: 0000-0003-1679-0839

E-mail: rybenkoi@mail.ru

Florian Kongoli, Doctor of Philosophy, President, FLOGEN Technologies Inc.

E-mail: fkongoli@icloud.com

Поступила в редакцию 29.11.2021

После доработки 03.12.2021

Принята к публикации 18.04.2022

Received 29.11.2021

Revised 03.12.2021

Accepted 18.04.2022



Оригинальная статья

УДК 620.18

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-539-547

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2365>

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Al_{0.3}CoCrFeNi$

И. В. Иванов¹, К. И. Эмурлаев¹, К. Э. Купер²,
Д. Э. Сафарова¹, И. А. Батаев¹

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

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

Аннотация. В работе рассматриваются особенности структурных преобразований при отжиге высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$. Полученные методом аргодуговой плавки слитки были подвергнуты холодной прокатке со степенью обжатия 50 %. Заготовки отжигались в печи в течение 4 часов при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Полученные по описанной методике образцы исследовали с использованием методов дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме на просвет и дифракции обратно рассеянных электронов. Результаты свидетельствуют о том, что вплоть до температуры 600 °С структура сплавов представлена одной фазой с гранецентрированной кубической решеткой. При отжиге сплавов при температурах 800 и 1000 °С фазовый состав характеризуется наличием двух фаз: разупорядоченной фазы с гранецентрированной кубической решеткой и упорядоченной фазой с примитивной кубической решеткой. При температурах выше 800 °С отжиг сплавов сопровождается развитием рекристаллизационных процессов. Было выявлено, что после отжига при 800 °С относительная доля микрорегионов, характеризующихся межуговой разориентировкой более 10°, составила 20 %, а после отжига при 1000 °С – 65 %. Микротвердость исследуемых образцов повышается при росте температуры до 600 °С и снижается при дальнейшем росте температуры. Анализ ширины дифракционных максимумов с использованием методов профильного анализа дифрактограмм свидетельствует о росте искажений кристаллической решетки разупорядоченной фазы. Подобное поведение может быть связано с выделением наноразмерных включений в матрице основной фазы.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, сплав $Al_{0.3}CoCrFeNi$, холодная прокатка, отжиг, рекристаллизация, микротвердость, дифракция обратно рассеянных электронов, дифракция синхротронного рентгеновского излучения

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-73-10215 «In-situ исследование эволюции дислокационной структуры пластически деформированных высокоэнтропийных сплавов в условиях действия высоких давлений и температур с применением синхротронного излучения». Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

Для цитирования: Иванов И.В., Эмурлаев К.И., Купер К.Э., Сафарова Д.Э., Батаев И.А. Структурные преобразования при отжиге холоднодеформированного высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$ // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 539–547.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-539-547>

Original article

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING ANNEALING OF COLD-WORKED HIGH-ENTROPY ALLOY $Al_{0.3}CoCrFeNi$

I. V. Ivanov¹, K. I. Emurlaev¹, K. E. Kuper²,
D. E. Safarova¹, I. A. Bataev¹

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

² Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (5 Lavrent'eva Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

Abstract. The paper considers the features of structural transformations during annealing of the high-entropy alloy $Al_{0.3}CoCrFeNi$. The ingots obtained by argon arc melting were subjected to cold rolling with a compression ratio of 50 %. The produced workpieces were annealed in the furnace for 4 hours at temperatures of 200, 400, 600, 800 and 1000 °C. The samples obtained by the described technique were examined using the methods of synchrotron

X-ray diffraction in the lumen mode and diffraction of backscattered electrons. The research data indicate that up to a temperature of 600 °C, the structure of the alloys is represented by a single phase with a face-centered cubic lattice. When annealing alloys at temperatures of 800 and 1000 °C, the phase composition is characterized by the presence of two phases: a disordered phase with a face-centered cubic lattice and an ordered phase with a primitive cubic lattice. At temperatures above 800 °C, the burning of alloys is accompanied by development of recrystallization processes. It was found that after annealing at 800 °C, the relative proportion of micro-volumes characterized by inter-angular misorientation of more than 10° was 20 %, and after annealing at 1000 °C – 65 %. Microhardness of the studied samples increases with an increase in temperature up to 600 °C and decreases with a further increase in temperature. Analysis of the width of diffraction maxima using the methods of profile analysis of diffractograms indicates an increase in distortions of the crystal lattice of the ordered phase. This behavior may be associated with the release of nanoscale inclusions in the matrix of the main phase.

Keywords: high-entropy alloys, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, cold rolling, annealing, recrystallization, microhardness, electron backscatter diffraction, synchrotron X-ray diffraction

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation within the research project No. 20-73-10215 “In-situ study of evolution of the dislocation structure of plastically deformed high-entropy alloys under high-pressures and temperatures using synchrotron radiation”. The research was conducted on the equipment of the Collective Use Center “Structure, mechanical and physical properties of materials”.

For citation: Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Kuper K.E., Safarova D.E., Bataev I.A. Structural transformations during annealing of cold-worked high-entropy alloy $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 539–547. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-539-547>

ВВЕДЕНИЕ

Концепция разработки высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) как уникальных материалов, обладающих рядом преимуществ по сравнению с классическими материалами, началась с работ J.W. Yeh с соавторами [1] и В. Cantor с соавторами [2]. Как правило, ВЭС представляют собой твердые растворы на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) или граничноцентрированной кубической (ГЦК) решеток [3, 4]. В то же время для кристаллической структуры некоторых ВЭС характерна гексагональная плотнейшая упаковка атомов (ГПУ) [5]. Сообщается, что высокоэнтропийные сплавы с ГЦК структурой обладают высоким уровнем пластичности и низким пределом прочности, в то время как ОЦК сплавы характеризуются более высокой прочностью и относительно низкой пластичностью [6].

Среди всех высокоэнтропийных сплавов отдельное место занимают сплавы системы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ [7 – 11]. В зависимости от содержания алюминия эти сплавы являются однофазными и находятся как в ГЦК, так и ОЦК-структурном состоянии, либо представляют собой смесь ОЦК и ГЦК-фаз. От содержания алюминия зависит также и термическая стабильность фаз, входящих в состав сплавов этой системы. Согласно данным работы [12] в зависимости от содержания алюминия сплавы типа $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ можно разделить на четыре группы: $x = 0 \div 0,3$ (ГЦК структура); $x = 0,5 \div 0,7$ (смесь ГЦК и ОЦК фаз); $x = 0,9 \div 1,2$ (ОЦК структура при температуре меньше 600 °C или смесь фаз при температуре больше 600 °C); $x = 1,5 \div 1,8$ (ОЦК структура). Одной из особенностей сплавов системы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ является возможность формирования интерметаллида FeCr (σ -фаза) и упорядоченных фаз, обладающих примитивной кубической решеткой (пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$). Следует отметить, что образование данных фаз происходит при повышении температуры системы и напрямую связано с элементарным составом высокоэнтропийного сплава. Так, согласно работе [12]

σ -фаза возникает только в сплавах с содержанием алюминия $x = 0,9 \div 1,2$ при температуре 600 °C. В то же время образование упорядоченной фазы происходит в более широком интервале концентраций алюминия ($x = 0,5 \div 1,8$). Температура появления этой фазы также связана с содержанием алюминия в сплаве.

По ряду причин сплав $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ привлекает особое внимание специалистов, изучающих высокоэнтропийные сплавы аналогичного типа. Во-первых, для этого сплава характерна высокая температурная стабильность. Согласно ряду исследований [13, 14] вплоть до 700 °C данный сплав является однофазным. Причем из-за наличия эффекта замедленной диффузии, характерного для ВЭС, длительная выдержка при повышенных температурах не сопровождается быстрой рекристаллизацией данного сплава. Во-вторых, анализируемый ВЭС не претерпевает фазовых переходов вплоть до давлений, близких к 60 ГПа [15]. В сочетании с высокими стойкостью к окислению [16] и сопротивлением динамическим нагрузкам [17] отмеченные обстоятельства делают его перспективным для самых различных приложений. В то же время недостатками сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ являются относительно низкие прочность и твердость. Эти свойства могут быть улучшены путем сочетания методов пластической деформации и термической обработки. Например, в работах [13, 18] было показано, что холодная пластическая деформация и последующий высокотемпературный отжиг обеспечивают высокие значения предела прочности и предела текучести данного ВЭС. Ковка в горячем состоянии также сопровождается повышением прочностных характеристик сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ [19]. Следует, однако, подчеркнуть малый объем информации в литературных источниках о фазовом составе и механических свойствах сплава при низких температурах отжига.

В рамках настоящей работы представлены результаты исследования структуры и механических свойств сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после прокатки в холодном состоянии и последующего отжига в диапазоне тем-

ператур от 200 до 1000 °С. Для оценки структурного состояния материалов были использованы подходы, основанные на дифракции обратно рассеянных электронов и дифракции синхротронного рентгеновского излучения.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Объектами исследования являлись слитки высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, полученные методом дугового переплава технически чистых одноэлементных материалов и подвергнутые пластической деформации методом холодной прокатки. Выплавку материалов выполняли в печи Böhler ArcMelter AM. В процессе переплава слиток находился в медном водоохлаждаемом тигле. С целью обеспечения гомогенности слитки сплава подвергали пятикратной переплавке. Элементный состав полученных материалов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 XVP и энергодисперсионного детектора X-Act (Oxford Instruments). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отклонение элементного состава от номинального не превышало 0,8 % (ат.).

После оценки химического состава из слитков вырезали образцы для деформации методом холодной прокатки. Степень обжатия образцов в валках составляла 50 %. Пластически деформированные образцы в течение 4 ч отжигали при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Путем вакуумного отжига литого (недеформированного) сплава в течение 24 ч при температуре 400 °С был получен образец, который при выполнении профильного анализа дифракционных картин использовали в качестве стандарта для учета инструментального вклада.

Таким образом, в работе исследовали образцы из сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, находящегося в следующих состояниях: после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °С (3 – 7).

Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на ускорителе ВЭПП-4 (г. Новосибирск, Институт ядерной физики СО РАН, линия 5-А, рентгеновская микроскопия и томография). Исследования с использованием синхротронного излучения проведены в режиме «на просвет». Длина волны рентгеновского излучения составляла 0,0221 нм. Для регистрации дифракционных картин использовали 2D-детектор mar345s с размером пикселя 100×100 мкм и диаметром области сканирования 345 мм. Полученные дифракционные картины путем азимутального интегрирования приводили к одномерному виду.

Для проведения рентгеноструктурного анализа дифракционные картины аппроксимировали полнопрофильной функцией псевдо-Войта. Инструментальный вклад оценивали, исходя из ширины дифракционных максимумов образца сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после литья и вакуумного отжига в течение 24 ч. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и искажений кристаллической решетки проводили с использованием классического метода Вильямсона-Холла.

Эксперименты по дифракции обратно рассеянных электронов проводили на микроскопе Carl Zeiss Sigma 300, оснащенный детектором Oxford Instruments HKL Channel 5. Образцы для анализа готовили путем шлифования абразивными шкурками и полирования алмазными суспензиями и коллоидным раствором оксида кремния. Финальная стадия подготовки заключалась в удалении поверхностно деформированного слоя путем обработки заготовок ионами аргона на установке Technoorg Linda SEMPrep2 при ускоряющем напряжении 10 кВ и времени обработки 30 мин.

Микротвердость образцов оценивали по методу Виккерса на полуавтоматическом твердомере Wolpert Group 402MVD. Нагрузка на четырехгранный алмазный индентор составляла 0,98 Н, время выдержки под нагрузкой – 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что для сплавов в литом состоянии, сплавов после литья и деформации, а также после литья, деформации и отжига вплоть до температуры 600 °С характерен однофазный состав (рис. 1). Согласно данным литературных источников, температура формирования упорядоченной кубической $Pm\bar{3}m$ фазы в сплаве $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ может варьироваться в зависимости от структуры отжигаемого материала. Считается, что в структуре литых сплавов фазовый переход происходит при температуре 700 °С, в то время как в холоднодеформированных сплавах такое преобразование наблюдается при более низких температурах [18, 19]. В настоящей работе дифракционные максимумы, соответствующие упорядоченной $Pm\bar{3}m$ фазе, зафиксированы при температуре отжига 800 °С.

Наряду с образованием второй фазы при нагреве сплава до 800 и 1000 °С активно развиваются рекристаллизационные процессы. Об этом свидетельствуют результаты изменения ширины дифракционных максимумов разупорядоченной ($Fm\bar{3}m$) фазы сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ (см. таблицу). Из представленных данных следует, что ширина на половине высоты дифракционных максимумов литого и отожженных при 800 и 1000 °С материалов близка к значениям стандартного образца, полученного методом литья и длительного отжига. Различия, соответствующие дифракционным максимумам (200), (331) и (420), указывают на присутствие

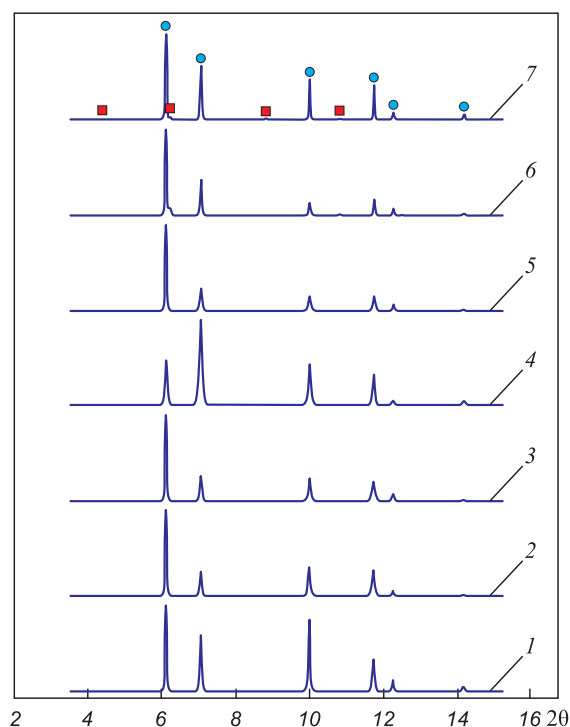


Рис. 1. Дифрактограммы образцов высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C (3 – 7):
● – $Fm\bar{3}m$; ■ – $Pm\bar{3}m$

Fig. 1. Diffraction patterns of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy after casting (1); after cold rolling by 50 % (2); after cold rolling by 50 % in combination with annealing for 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (3 – 7):
● – $Fm\bar{3}m$; ■ – $Pm\bar{3}m$

небольшого количества дефектов в структуре образцов. Кроме того, как для деформированного, так и для отожженных при 200, 400 и 600 °C материалов характерно

неравномерное изменение значений ширины на половине высоты пиков при уменьшении межплоскостного расстояния. Отмеченный факт является прямым следствием анизотропии упругих свойств кристаллической решетки ($Fm\bar{3}m$) фазы сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$.

Изменения в структуре образцов после деформации и последующего отжига надежно фиксирует метод дифракции обратно рассеянных электронов (рис. 2).

Структура сплава, возникающая в процессе литья, представлена крупными зернами с размерами от 100 до 500 мкм (рис. 2, а). Холодная прокатка слитков сопровождается образованием множества дефектов деформационного происхождения и измельчением структурных элементов (рис. 2, б). Отжиг при 200, 400 и 600 °C (рис. 2, в – д) не приводит к существенным изменениям микроstructures, которые могут быть зафиксированы методом металлографического анализа. Основным признаком, характерным для образцов, выдержанных в течение 4 ч в печи при температурах в диапазоне от 200 до 600 °C, является присутствие множества полос скольжения. Повышение температуры отжига до 800 °C сопровождается частичной рекристаллизацией сплава. Наряду с зонами, характерными для сильнодеформированного материала, в нем присутствуют также области с измельченными равноосными зернами. Структура образцов, отожженных при 1000 °C, полностью представлена рекристаллизованными зернами (рис. 2, ж).

Анализируя угловые разориентировки между соседними микрообъемами с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов, была исследована структура образцов, отожженных при 800 и 1000 °C. Зафиксированные методом дифракции обратно рассеянных электронов площади анализируемых объектов позволили рассчитать относительную долю структуры, элементы которой характеризуются замкнутыми контурами с угловой разориентировкой

Значения ширины на половине высоты дифракционных максимумов после вычета инструментального вклада для образцов из сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, находящихся в структурном состоянии (1 – 7)

Values of the width at half height of diffraction maxima after deducting the instrumental contribution for $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy samples in structural state (1 – 7)

(hkl)	Значения после обработки						
	1	2	3	4	5	6	7
	литой	деформ.	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
(111)	0	0,0042	0,0093	0,0171	0,0009	0	0
(200)	0,0123	0,0182	0,0292	0,0212	0,0245	0	0
(220)	0	0,0170	0,0372	0,0253	0,0192	0	0
(311)	0	0,0202	0,0405	0,0324	0,0260	0	0
(222)	0	0,0158	0,0238	0,0257	0,0116	0	0
(400)	0	0,0771	0,1070	0,0643	0,1260	0	0
(331)	0	0,0416	0,0496	0,0551	0,0463	0,0039	0
(420)	0	0,0648	0,0885	0,0797	0,0625	0,0113	0,0138

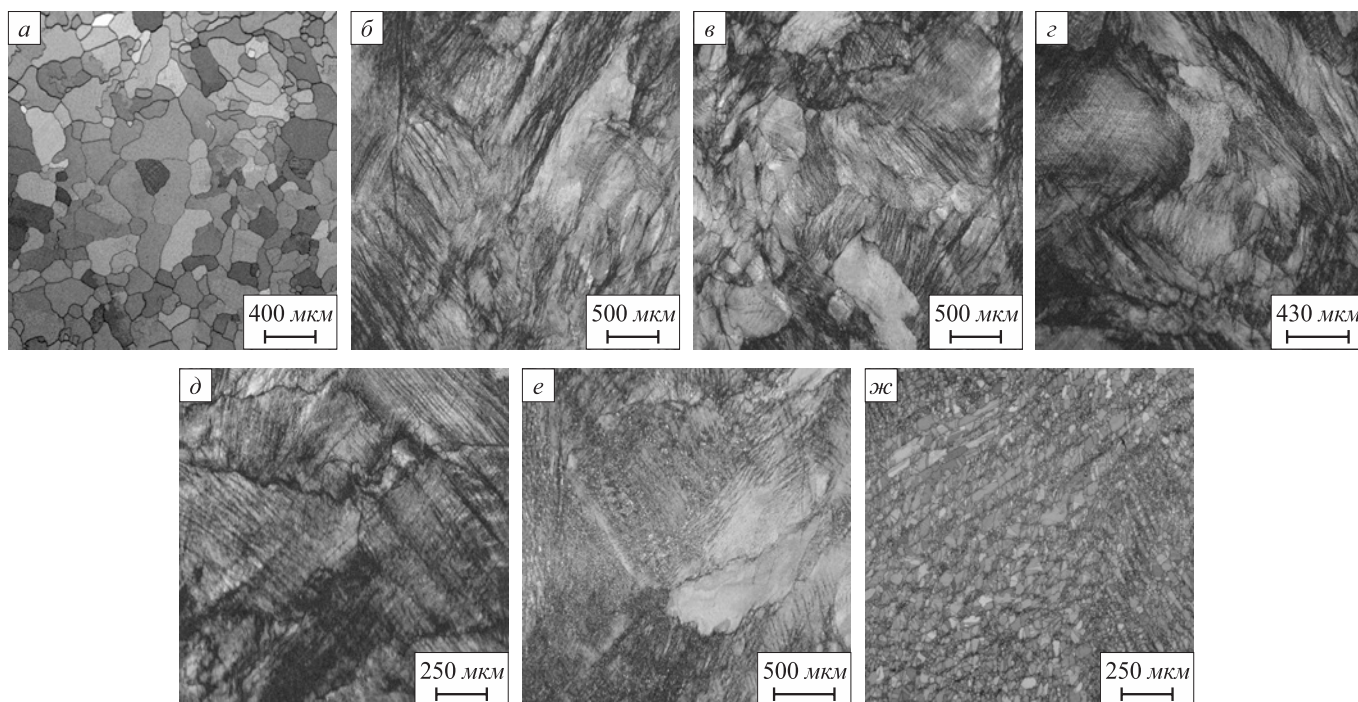


Рис. 2. Структура сплавов после литья (а), холодной пластической деформации со степенью обжатия 50 % (б), четырехчасового отжига при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С (в – ж) (результаты получены методом дифракции обратно рассеянных электронов)

Fig. 2. Structure of the alloys after casting (a), cold rolling (б), annealing during 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (в – ж) (obtained by electron backscattering diffraction)

более 10° и не содержат в себе иных разориентированных микрообъемов. Согласно полученным данным, доля такого типа структуры в сплаве, отожженном при 800 °С, составляет около 20 %. В сплаве, отожженном при 1000 °С, данная доля равна 65 %. Полученные результаты указывают на то, что отжиг деформированного высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ при температуре 1000 °С приводит к существенной аннигиляции дефектов, возникших на стадии прокатки, а дальнейшая выдержка при такой температуре должна привести к росту зерен основной фазы ($Fm\bar{3}m$) данного сплава.

Анализ кристаллографической ориентации структурных элементов свидетельствует о том, что для прокатанного сплава характерно присутствие большого количества двойников деформационного происхождения. На рис. 3 представлены карты разориентировок, соответствующие деформированному материалу, а также материалам, отожженным при температурах от 200 до 800 °С. Углы разориентировки между областями красного и синего цветов составляют 55 – 65°. Структурные построения, выделенные синим цветом, представляют собой двойники типа $\langle 112 \rangle \{111\}$. В связи с высокой стабильностью структуры, характерной для сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, они сохраняются даже в процессе отжига при 600 °С. В образцах, отожженных при 800 °С, двойников деформационного происхождения обнаружено не было. Однако в возникших в процессе рекристаллизации зернах наблюдаются двойники

отжига. Формирование двойников отжига характерно и для образцов, термически обработанных при 1000 °С (рис. 4).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что вплоть до 800 °С в структуре сплава не происходит существенных изменений. Начавшаяся при 800 °С рекристаллизация сопровождается выделением упорядоченной $Pm\bar{3}m$ фазы. Можно было ожидать, что при температурах отжига менее 800 °С механические свойства высокоэнтропийного сплава также не должны существенно изменяться. Однако анализ микротвердости (рис. 5) свидетельствует о том, что для образцов, отожженных при 200, 400 и 600 °С, характерны даже более высокие значения микротвердости по сравнению с деформированным состоянием. Прирост микротвердости происходит уже при нагреве до 200 °С и составляет примерно 50 $\text{HV}_{0.1}$. Используя анализ материалов методом дифракции обратно рассеянных электронов, объяснить данный факт не представляется возможным. Однако изменения микроструктуры, происходящие в образцах при умеренных (200 – 600 °С) температурах нагрева, надежно фиксируются путем анализа размеров областей когерентного рассеяния и искажений кристаллической решетки методом Вильямсона-Холла. Из диаграммы (рис. 5) следует, что повышение микротвердости на начальном этапе нагрева сопровождается ростом искажений кристаллической решетки сплавов. При этом размеры ОКР образцов, отожженных при 200, 400 и 600 °С, между собой очень близки. Это

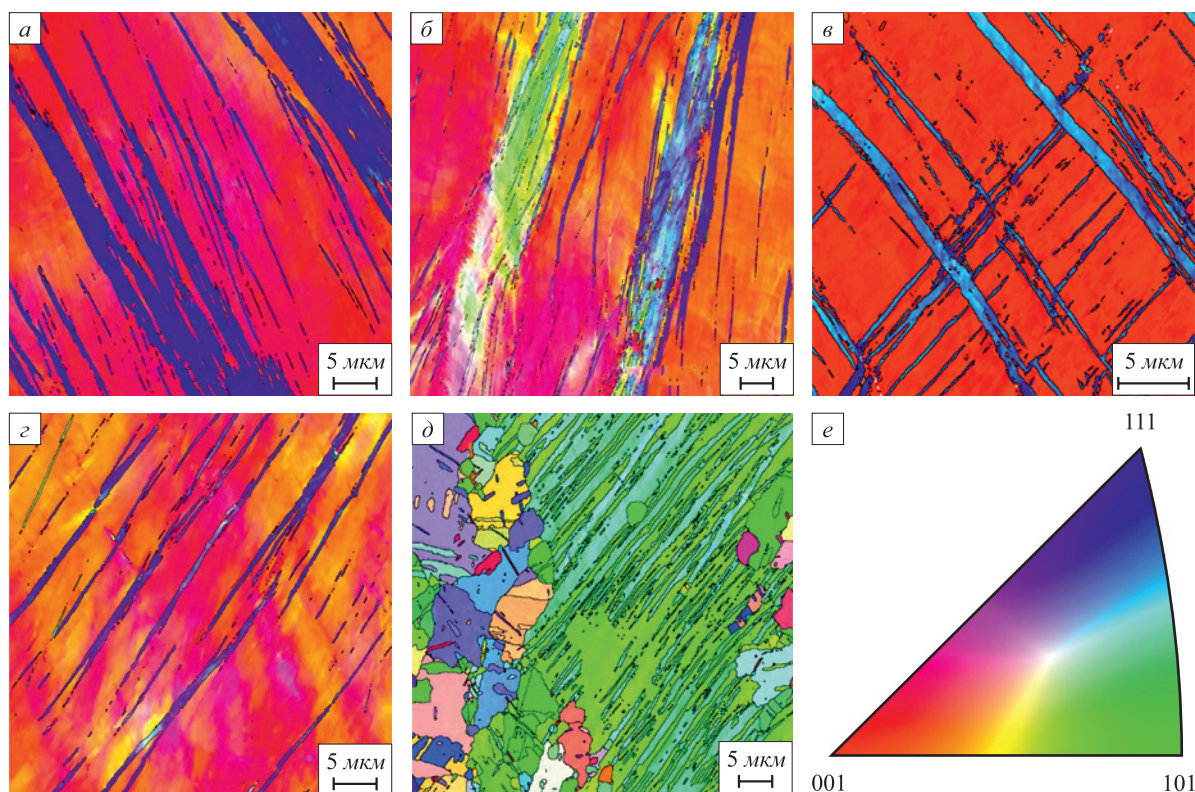


Рис. 3. Карты разориентировок, соответствующие образцу холоднодеформированного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ (а), а также образцам после деформации и четырехчасового отжига при температурах 200, 400, 600 и 800 °С (б – д) (цветовая шкала ориентации зерен представлена на обратной полюсной фигуре (е))

Fig. 3. Misorientation maps of: deformed sample of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy (a); samples after annealing at 200, 400, 600 and 800 °C (б – д) (grain orientation color scale is shown on the reverse pole figure (e))

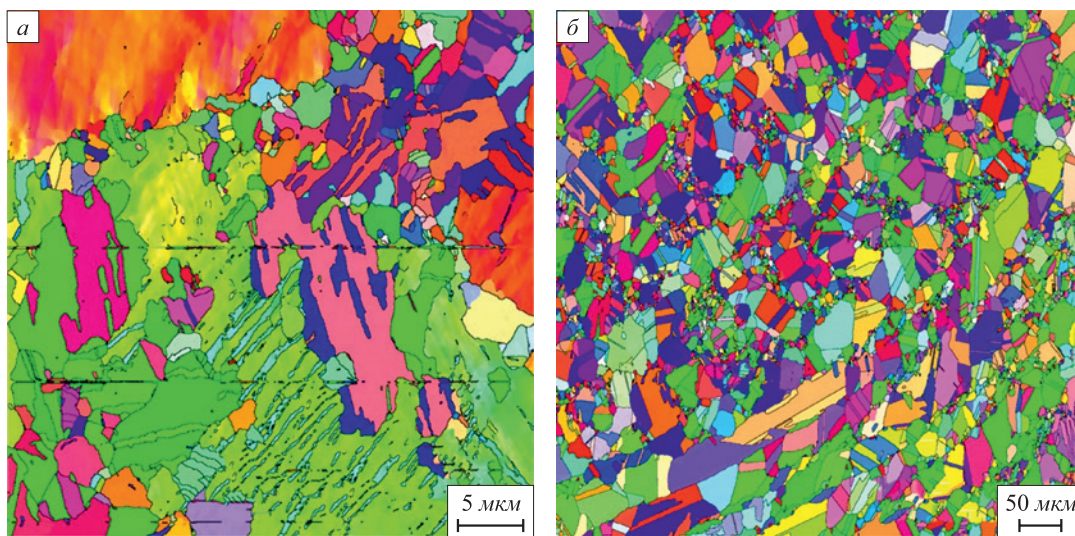


Рис. 4. Разориентировка зерен в образцах из сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, отожженных при 800 °С (а) и 1000 °С (б)

Fig. 4. Misorientation values of grains of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy after annealing at 800 °C (a) and 1000 °C (б)

свидетельствует о том, что заметных преобразований в структуре гранцентрированной кубической фазы, таких, например, как полигонизация или рекристаллизация, не происходит. Наблюдаемый рост искажений решетки может быть связан с изменением дефектного

состояния $Fm\bar{3}m$ фазы, а также с образованием наноразмерных включений других фаз. Экспериментально было показано, что после интенсивной пластической деформации сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ упорядоченная $Pm\bar{3}m$ фаза может возникать при относительно низких

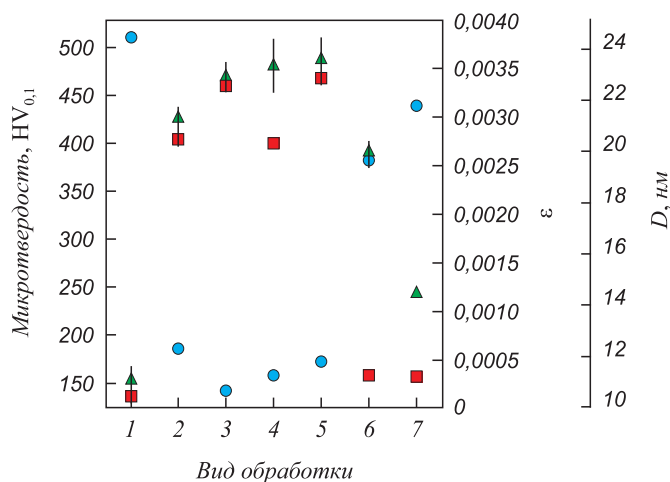


Рис. 5. Значения микротвердости, размеров ОКР (D) и искажений кристаллической решетки (ε) образцов сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C (3 – 7):

● – размеры ОКР; ■ – искажение решетки; ▲ – микротвердость

Fig. 5. Values of microhardness, OCD dimensions (D) and distortions of the crystal lattice (ε) of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy samples after casting (1); after cold rolling by 50 % (2); after cold rolling by 50 % in combination with annealing for 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (3 – 7):

● – OCD sizes; ■ – lattice distortion; ▲ – microhardness

(от 300 до 590 °C) температурах [18, 20, 21]. В работе [20] выделения данной фазы размером 100 – 200 нм были зафиксированы методом дифракции рентгеновского излучения. В то же время, распределенные в матрице наноразмерные включения (размером менее 5 нм) зачастую не фиксируются методом рентгенофазового анализа. Таким образом, эффект изменения микротвердости на начальном этапе нагрева может быть обусловлен образованием мельчайших частиц упорядоченной фазы, особенности строения и размер выделений которой таковы, что они не могут быть надежно зафиксированы методом рентгеновской дифракции даже с применением синхротронного излучения. Авторами

работы [22] был выявлен нелинейный характер изменения электро- и теплопроводности сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ с повышением температуры отжига. В то же время примитивная упорядоченная фаза методом рентгеновской дифракции не обнаружена. Нелинейная динамика изменения физических свойств анализируемого в работе материала может быть объяснена образованием наноразмерных единиц упорядоченной фазы.

Выводы

Пластическая деформация литого высокоэнтروпийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ методом холодной прокатки со степенью обжатия 50 % сопровождается образованием большого количества дефектов кристаллической структуры, в частности, двойников деформационного происхождения. Отжиг в течение 4 ч деформированного сплава при 200, 400 или 600 °C к снижению количества двойников не приводит.

Нагрев холоднодеформированного сплава до 800 и 1000 °C сопровождается развитием рекристаллизационных процессов. После отжига в течение 4 ч при 800 °C относительная доля микрообъемов, характеризующихся межуговой разориентировкой выше 10°, составила 20 %, а после отжига при 1000 °C – 65 %.

Отжиг холоднокатанных образцов при температурах в диапазоне от 200 до 600 °C приводит к увеличению микротвердости по сравнению с деформированным состоянием. Для образцов, отожженных при температурах 800 и 1000 °C, характерно снижение микротвердости, которое обусловлено развитием рекристаллизационных процессов.

Результаты профильного анализа рентгенограмм свидетельствуют о росте искажений кристаллической решетки при нагреве деформированного образца до температур в диапазоне от 200 до 600 °C. Этот факт может быть как следствием образования наноразмерных включений упорядоченной фазы, так и преобразований в дефектной структуре ГЦК фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
4. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. Berlin: Springer, 2021. Vol. 107.
1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 5, pp. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Bataeva Z.B., Ruktuev A.A., Ivanov I.V., Yurgin A.B., Bataev I.A. Review of alloys developed using the entropy approach. *Metal Working and Material Science*. 2021, vol. 23, no. 2, pp. 116–146. (In Russ.). <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
4. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. Berlin: Springer, 2021, vol. 107.

5. Huang T., Jiang H., Lu Y., Wang T., Li T. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2019. Vol. 125. No. 3. Article 180. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2484-1>
6. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 589. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
7. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Chen X. Phase composition prediction of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. Part 2. P. 961–965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.079>
8. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Ivanov Y. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing // *Philosophical Magazine Letters*. 2021. Vol. 101. No. 9. P. 353–359. <https://doi.org/10.1080/09500839.2021.1936257>
9. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 8. Article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
10. Osintsev K.A., Konovalov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeev R.V. Research on the structure of $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels // *Materials Letters*. 2021. Vol. 294. Article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
11. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *CIS Iron and Steel Review*. 2021. Vol. 22. No. 2. P. 72–76. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2021.02.13>
12. Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005. Vol. 36. No. 5. P. 1263–1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
13. Annasamy M., Haghdadi N., Taylor A., Hodgson P., Fabijanic D. Static recrystallization and grain growth behaviour of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 754. P. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.088>
14. Shun T.-T., Du Y.-C. Microstructure and tensile behaviors of FCC $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 479. No. 1–2. P. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.088>
15. Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kупенко I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of high entropy alloys for extreme environments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 738. P. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
16. Huang P.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 1–2. P. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
17. Li Z., Zhao S., Diao H., Liaw P.K., Meyers M.A. High-velocity deformation of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure // *Scientific Reports*. 2017. No. 7. Article 42742. <https://doi.org/10.1038/srep42742>
18. Zhu Z., Yang T., Shi R., Quan X., Zhang, J., Qiu R., Song B., Liu Q. The effects of annealing at different temperatures on microstructure and mechanical properties of cold-rolled $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy // *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 6. Article 940. <https://doi.org/10.3390/met11060940>
19. Sourav A., Yebaji S., Thangaraju S. Structure-property relationships in hot forged $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 793. Article 139877. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139877>
5. Huang T., Jiang H., Lu Y., Wang T., Li T. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2019, vol. 125, no. 3, article 180. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2484-1>
6. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 589, pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
7. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Chen X. Phase composition prediction of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations. *Materials Today: Proceedings*. 2021, vol. 46, part 2, pp. 961–965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.079>
8. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Ivanov Y. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing. *Philosophical Magazine Letters*. 2021, vol. 101, no. 9, pp. 353–359. <https://doi.org/10.1080/09500839.2021.1936257>
9. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam. *Metals*. 2021, vol. 11, no. 8, article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
10. Osintsev K.A., Konovalov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeev R.V. Research on the structure of $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels. *Materials Letters*. 2021, vol. 294, article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
11. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *CIS Iron and Steel Review*. 2021, vol. 22, pp. 72–76. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2021.02.13>
12. Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005, vol. 36, no. 5, pp. 1263–1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
13. Annasamy M., Haghdadi N., Taylor A., Hodgson P., Fabijanic D. Static recrystallization and grain growth behaviour of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 754, pp. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.088>
14. Shun T.-T., Du Y.-C. Microstructure and tensile behaviors of FCC $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 479, no. 1–2, pp. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.088>
15. Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kупенко I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of high entropy alloys for extreme environments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, vol. 738, pp. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
16. Huang P.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 1–2, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
17. Li Z., Zhao S., Diao H., Liaw P.K., Meyers M.A. High-velocity deformation of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure. *Scientific Reports*. 2017, no. 7, article 42742. <https://doi.org/10.1038/srep42742>
18. Zhu Z., Yang T., Shi R., Quan X., Zhang, J., Qiu R., Song B., Liu Q. The effects of annealing at different temperatures on microstructure and mechanical properties of cold-rolled $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy. *Metals*. 2021, vol. 11, no. 6, article 940. <https://doi.org/10.3390/met11060940>
19. Sourav A., Yebaji S., Thangaraju S. Structure-property relationships in hot forged $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2020, vol. 793, article 139877. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139877>

20. Tang Q.H., Huang Y., Huang Y.Y., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. Hardening of an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing // *Materials Letters*. 2015. Vol. 151. P. 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.066>
21. Tang Q.H., Huang Y., Cheng H., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. The effect of grain size on the annealing-induced phase transformation in an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Materials and Design*. 2016. Vol. 105. P. 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.079>
22. Dong W., Zhou Z., Zhang L., Zhang M., Liaw P.K., Li G., Liu R. Effects of Y, GdCu, and Al addition on the thermoelectric behavior of CoCrFeNi high entropy alloys // *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 10. Article 781. <https://doi.org/10.3390/met8100781>
20. Tang Q.H., Huang Y., Huang Y.Y., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. Hardening of an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing. *Materials Letters*. 2015, vol. 151, pp. 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.066>
21. Tang Q.H., Huang Y., Cheng H., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. The effect of grain size on the annealing-induced phase transformation in an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Materials and Design*. 2016, vol. 105, pp. 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.079>
22. Dong W., Zhou Z., Zhang L., Zhang M., Liaw P.K., Li G., Liu R. Effects of Y, GdCu, and Al addition on the thermoelectric behavior of CoCrFeNi high entropy alloys. *Metals*. 2018, vol. 8, no. 10, article 781. <https://doi.org/10.3390/met8100781>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Иван Владимирович Иванов, к.т.н., научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0001-5021-0098
E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Кемал Исметович Эмурлаев, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-1114-6799
E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Константин Эдуардович Купер, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ЦКП «СКИФ», Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su

Дарья Эйнуллаевна Сафарова, магистрант, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova10ab@mail.ru

Иван Анатольевич Батаев, д.т.н., заведующий научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0003-2871-0269
E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

Ivan V. Ivanov, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0001-5021-0098
E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Kemal I. Emurlaev, Junior Researcher of Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-1114-6799
E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Konstantin E. Kuper, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Collective Use Centre “SKIF”, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su

Dar'ya E. Safarova, MA Student, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova10ab@mail.ru

Ivan A. Bataev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0003-2871-0269
E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

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

К. И. Эмурлаев – пробоподготовка образцов на анализ методами дифракции отраженных электронов и дифракции синхротронного излучения, проведение анализа методом дифракции отраженных электронов.

К. Э. Купер – проведение эксперимента по дифракции синхротронного излучения.

Д. Э. Сафарова – подготовка образцов для исследования методом дифракции отраженных электронов, анализ микротвердости полученных материалов.

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

I. V. Ivanov – formation of the scientific research concept, conducting of annealing, analysis of the results obtained, writing the text.

K. I. Emurlaev – preparation of the samples for analysis by diffraction of reflected electrons and diffraction of synchrotron radiation, analysis by diffraction of reflected electrons.

K. E. Kuper – conducting an experiment on diffraction of synchrotron radiation.

D. E. Safarova – preparation of the samples for analysis by diffraction of reflected electrons, analysis of microhardness of the obtained materials.

I. A. Bataev – scientific guidance, formation of the scientific research concept, writing the text.

Поступила в редакцию 09.03.2022

После доработки 29.04.2022

Принята к публикации 12.05.2022

Received 09.03.2022

Revised 29.04.2022

Accepted 12.05.2022

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ
«МЕТАЛЛУРГИЯ – 2021»

BASED ON THE MATERIALS OF THE CONFERENCE
“METALLURGY – 2021”



Оригинальная статья

УДК 669.168

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-548-554

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2366>



ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПЛАВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Д. С. Ренёв, О. В. Заякин, В. И. Жучков

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

Аннотация. Для разработки новых ферросплавов рационального состава необходимы данные об их физико-химических характеристиках. Одной из основных характеристик сплава, от которой зависит усвоение и распределение основных элементов ферросплавов в железоуглеродистом расплаве, является продолжительность его плавления. С применением математической модели расчета времени плавления, разработанной сотрудниками УрФУ и ИМЕТ УрО РАН, изучена продолжительность плавления комплексных никельсодержащих ферросплавов в жидкой стали. Программа позволяет рассчитывать температуру куска ферросплава, толщину намораживаемой стальной корки, размер куска сплава и длительность периодов плавления в зависимости от физико-химических и теплофизических характеристик ферросплавов. Механизм плавления ферросплавов определяет время их плавления в жидкой стали. В работе выполнено математическое моделирование плавления комплексных никелевых ферросплавов, содержащих 10 % Ni; 0,5 – 55,0 % Cr; 0,2 % C; 0,2 % Si в железоуглеродистом расплаве. Установлено, что все рассматриваемые сплавы относятся к группе легкоплавких ферросплавов и процесс их плавления протекает в три периода. С увеличением исходного размера куска ферросплава от 3 до 100 мм время плавления увеличивается в 250 – 300 раз. Показано, что увеличение содержания хрома в составе комплексного сплава до 37 % приводит к снижению времени плавления, а при дальнейшем его увеличении до 55 % происходит увеличение времени плавления. Снижение температуры ванны жидкой стали с 1700 до 1520 °С сопровождается увеличением продолжительности плавления комплексных ферросплавов в 7 – 8 раз. В целом, рассмотренные комплексные никелевые ферросплавы характеризуются значительно более быстрым протеканием процесса плавления в жидкой стали по сравнению со стандартными феррохромом и ферроникелем.

Ключевые слова: физико-химические свойства, время плавления, ферросплав, хром, никель, плавление, растворение, математическое моделирование

Финансирование: Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00451.

Для цитирования: Ренёв Д.С., Заякин О.В., Жучков В.И. Изучение времени плавления комплексных никельсодержащих ферросплавов в жидкой стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 548–554. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-548-554>

Original article

MELTING TIME OF COMPLEX NICKEL-CONTAINING ALLOYS IN LIQUID STEEL

D. S. Renev, O. V. Zayakin, V. I. Zhuchkov

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

Abstract. For development of new ferroalloys and their application, it is necessary to know their physical and chemical characteristics. The most important characteristics of the alloy, on which assimilation and distribution of the main elements of ferroalloys in the iron-carbon melt depend, are their time of melting and dissolution. Using a mathematical model for calculating the melting time, developed by the employees of the Ural Federal University and the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the authors studied the duration of melting of complex nickel-containing ferroalloys in liquid steel. The program allows one to calculate the temperature of a piece of ferroalloy, thickness of the frozen steel crust, size of the alloy piece and duration of the melting periods depending on physicochemical and thermophysical characteristics of the ferroalloys. The melting mechanism of ferroalloys determines the time of their melting in liquid steel. This work contains mathematical modeling of melting of complex nickel ferroalloys containing %: ~10 Ni; 0.5 – 55.0 Cr; ~0.2 C; ~0.2 Si, in iron-carbon melt. It was found that all the alloys under consideration belong to the group of low-melting ferroalloys and process of their melting proceeds in three periods. With an increase in the initial diameter of ferroalloy piece from 3 to 100 mm, the melting time increases by 250 – 300 times. It is shown that an increase in Cr content up to 37 % in complex alloy leads to a decrease in the melting time, and with a further increase in the Cr content to 55 %, an increase in the melting time occurs. A decrease in temperature of liquid steel bath from 1700 to 1520 °C is accompanied by an increase in the duration of melting of complex ferroalloys

by 7–8 times. In general, the considered complex nickel ferroalloys are characterized by a much faster melting process in liquid steel compared to standard ferrochrome and ferronickel.

Keywords: physical and chemical properties, melting time, ferroalloy, chromium, nickel, melting, dissolution, mathematical modeling

Funding: The work was performed according to the state task of the Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences with support of the RFBR grant no. 19-03-00451.

For citation: Renev D.S., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. Melting time of complex nickel-containing alloys in liquid steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 548–554. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-548-554>

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в мире значительно возросло производство коррозионностойких хромоникелевых сталей [1, 2]. По данным работы [3] в 2015 г. темпы роста потребления нержавеющей стали в мире являются самыми высокими среди других марок стали. Мировой объем производства продукции из нержавеющей стали в 2020 г. составил 50 млн т¹.

Основными легирующими компонентами нержавеющей стали являются ферросплавы, содержащие хром и никель [4]. Однако в настоящее время наблюдается недостаток относительно дешевых никельсодержащих ферросплавов [5]. Разработка новых составов ферросплавов, содержащих никель, является развивающимся направлением [6]. Такие ферросплавы возможно получать из бедного минерального сырья [7–10]. Знание физико-химических характеристик необходимо для разработки новых ферросплавов и их применения [11–15]. Важнейшими характеристиками сплава, от которых зависит усвоение и распределение основных элементов ферросплавов в железоуглеродистом расплаве, являются время плавления и растворения ферросплавов [16–18]. Механизм плавления ферросплавов определяет время их плавления в жидкой стали. По такой теме проводились исследования отечественными [19] и зарубежными [20–25] учеными-металлургами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе была использована математическая модель расчета времени плавления, которую разработали сотрудники ИМЕТ УрО РАН и УрФУ. Модель плавления ферросплавов состоит из систем дифференциальных уравнений [26]. В этой программе можно рассчитать температуру, размер, толщину намерзаемой корки куска ферросплава и продолжительность периодов плавления. Модель состоит из гидродинамической и тепловой частей. От скорости движения, соотношения плотностей твердого ферросплава и жидкого металла, скорости проникновения куска в жидкую сталь зависит время плавления ферросплава. В математической модели плавления предполагается, что движе-

ние кусков происходит изолированно друг от друга. Тепловая часть модели основана на классификации ферросплавов в зависимости от соотношения их температур ликвидуса ($T_{\text{л}}$), ванны ($T_{\text{в}}$) и кристаллизации железоуглеродистого расплава ($T_{\text{км}}$) на легкоплавкие ($T_{\text{л}} \leq T_{\text{км}}$), тугоплавкие ($T_{\text{км}} < T_{\text{л}} < T_{\text{в}}$) и сверхтугоплавкие ($T_{\text{л}} \geq T_{\text{в}}$). На поверхности ферросплавов сначала образуется корочка твердой стали: это связано с тем, что в реальных условиях начальная температура куска ферросплава меньше температуры кристаллизации стали. Тепловая часть модели включает дифференциальное уравнение теплопроводности Фурье для каждой из фаз (корки, твердого ядра, жидкого слоя ферросплава), количество которых зависит от типа ферросплава, периода плавления и граничных условий, определяемых конвективным теплообменом и процессом плавления. Соотношение температур $T_{\text{л}}$, $T_{\text{в}}$, $T_{\text{км}}$ определяет ход процесса. Когда ферросплав полностью расплавился, процесс плавления считается законченным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования выплавлены опытные образцы комплексных никелевых ферросплавов с содержанием хрома от 0,5 до 55,0 %. Химический состав исследуемых образцов представлен ниже (примерно 0,2 % C, Fe – остальное):

Образец	Содержание, %		
	Si	Ni	Cr
1	0,2	11,2	0,5
2	0,2	11,0	27,4
3	0,3	10,8	36,7
4	0,4	9,5	45,5
5	0,2	10,0	55,0

В расчетах принимали, что начальная температура ферросплава составляет 25 °С, температура кристаллизации железоуглеродистого расплава 1500 °С, температура ванны железоуглеродистого расплава 1520–1700 °С. Результаты моделирования представлены на рис. 1, 2.

Физико-химические характеристики (удельную теплоемкость, температуру ликвидуса, теплопроводность, плотность и другие) ферросплавов принимали по рас-

¹ International Stainless Steel Forum (ISSF). URL: <https://ussa.su/news/2076> (Дата обращения: 26.07.2022).

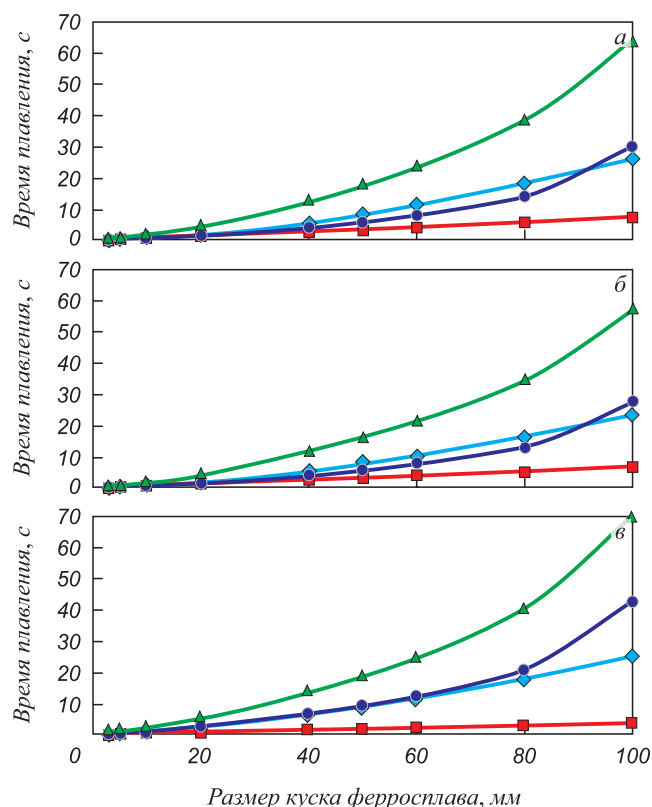


Рис. 1. Зависимость времени плавления по периодам плавления хромоникелевых ферросплавов 1, 3 и 5 (а, б и в) от фракционного состава:
— время первого, второго и третьего периода плавления; — суммарное время плавления

Fig. 1. Dependence of melting time by the melting periods of chromium-nickel ferroalloys 1, 3 and 5 (a, б and в) on fractional composition:
— time of the first, second and third melting period; — total melting time

четным [27] и ранее полученным экспериментальным данным [28, 29].

Процесс плавления рассматриваемых сплавов в железоуглеродистом расплаве происходит в три периода (так как они относятся к группе легкоплавких ферросплавов, у которых $T_{\text{л}} \leq T_{\text{км}}$). В течение первого периода на куске ферросплава образуется стальная корочка, сам кусок прогревается и при достижении поверхностью температуры плавления начинает плавиться. Ферросплав при этом находится в оболочке твердой стали, толщина которой увеличивается в начале периода и уменьшается к концу. Во втором периоде за счет тепла, поступающего от железоуглеродистого расплава, ферросплав плавится под коркой твердой стали. Данный период завершается, когда твердая оболочка расплавляется и кусок ферросплава непосредственно контактирует с жидкой сталью. Чем дольше длится первый период, тем сильнее прогревается и частично расплавляется корочка «намерзаемой» стали, за счет чего сокращается второй период. В третьем периоде твердый кусок ферросплава плавится, контактируя с жидкой сталью.

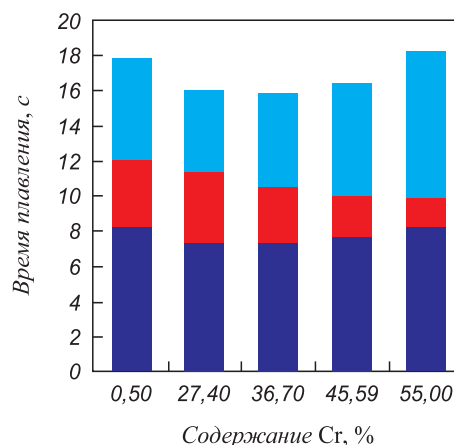


Рис. 2. Зависимость времени плавления по периодам плавления хромоникелевых ферросплавов от содержания хрома при размере куска ферросплава 50 мм и температуре железоуглеродистого расплава 1600 °С:
— и — время первого (τ_1), второго (τ_2) и третьего (τ_3) периодов плавления

Fig. 2. Dependence of melting time by the melting periods of chromium-nickel ferroalloys on chromium content at a diameter of the ferroalloy sample of 50 mm and temperature of the iron-carbon melt of 1600 °C:
— and — time of the first (τ_1), second (τ_2) and third (τ_3) melting periods

Как видно на рис. 1, крупность кусков ферросплава оказывает основное влияние на изменение времени их плавления. При увеличении размера куска возрастает масса сплавов, что приводит к увеличению толщины намерзаемой стальной корки и его теплосодержания. С увеличением размера куска общее время плавления увеличивается: в 250 – 300 раз при увеличении крупности кусков ферросплава от 3 до 100 мм (в 30 раз).

На рис. 2 показано, что увеличение содержания хрома от 0,5 до 36,7 % в рассматриваемых сплавах при размере кусков ферросплава 50 мм приводит к снижению суммарного времени плавления с 18 до 16 с, а при дальнейшем увеличении содержания хрома до 55 % происходит увеличение времени плавления до 18,2 с. Данную зависимость можно объяснить температурами ликвидуса комплексных ферросплавов, которые согласуются с характером линии ликвидуса на диаграмме равновесного состояния двухкомпонентной системы Fe–Cr [30]. Согласно диаграмме увеличение содержания хрома до 21 % сопровождается снижением температуры ликвидуса на 25 °С, а дальнейшее повышение концентрации хрома приводит к росту температуры ликвидуса двухкомпонентной системы.

На рис. 3 показана зависимость времени плавления по периодам плавления комплексных никелевых ферросплавов от температуры жидкой стали при исходном размере кусков ферросплава 50 мм. Выявлено, что снижение температуры ванны жидкой стали приводит к увеличению времени плавления ферросплава.

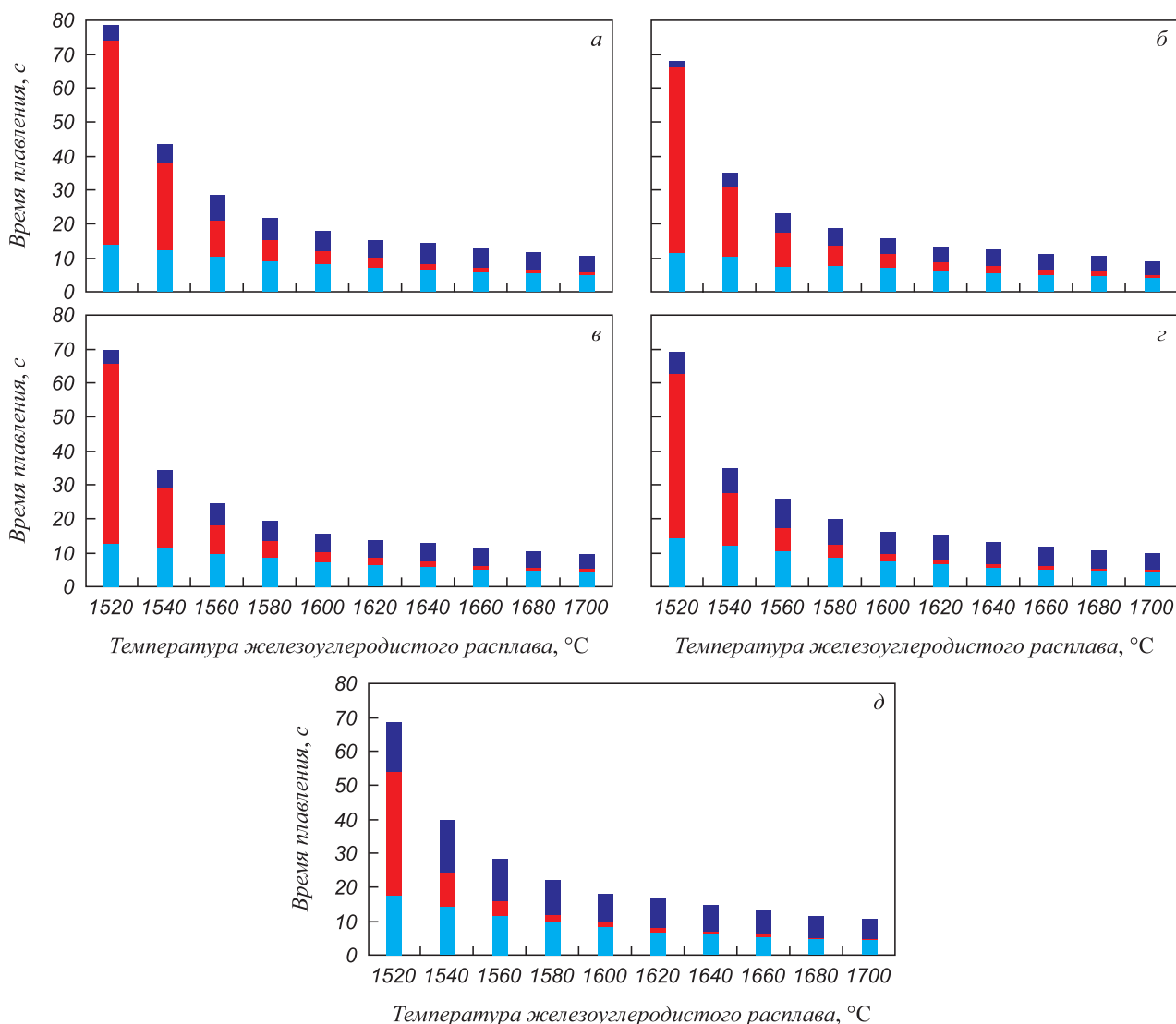


Рис. 3. Зависимость времени плавления по периодам плавления хромоникелевых ферросплавов от температуры железоуглеродистого расплава 1 – 5 (а – г) при диаметре куска ферросплава 50 мм:
 ■, ■ и ■ – время первого (τ_1), второго (τ_2) и третьего (τ_3) периодов плавления

Fig. 3. Dependence of melting time by the melting periods of chromium-nickel ferroalloys on temperature of the iron–carbon melt 1 – 5 (a – d) at a diameter the ferroalloy sample of 50 mm:
 ■, ■ and ■ – time of the first (τ_1), second (τ_2) and third (τ_3) melting periods

вов, особенно в низкотемпературной (1520 – 1560 °C) области. Основное увеличение времени плавления ферросплавов происходит за счет продолжительности второго периода, что связано с длительным процессом плавления стальной корочки на поверхности куска ферросплава при низкой температуре ванны стального расплава. При снижении температуры ванны жидкой стали с 1700 до 1520 °C наблюдается увеличение общего времени плавления комплексных ферросплавов в 7 – 8 раз.

В целом, рассматриваемые комплексные никель-содержащие ферросплавы характеризуются значительно более быстрым протеканием процесса плавления в жидкой стали по сравнению со стандартным феррохромом и ферроникелем [15].

Выводы

Методом математического моделирования изучено время плавления комплексных никелевых ферросплавов, содержащих примерно 10 % Ni, 0,5 – 55,0 % Cr, примерно 0,2 % C, примерно 0,2 % Si в железоуглеродистом расплаве. Установлено, что все рассматриваемые сплавы относятся к группе легкоплавких ферросплавов и процесс их плавления протекает в три периода. С увеличением исходного размера кусков ферросплава от 3 до 100 мм время плавления увеличивается в 250 – 300 раз. Показано, что увеличение содержания хрома в составе комплексного сплава до 37 % приводит к снижению времени плавления, а при дальнейшем увеличении содержания хрома до 55 % происходит уве-

личение времени плавления. Снижение температуры ванны жидкой стали с 1700 до 1520 °С сопровождается увеличением продолжительности плавления комплексных ферросплавов в 7–8 раз. В целом комплексные

никелевые ферросплавы характеризуются значительно более быстрым протеканием процесса плавления в жидкой стали по сравнению со стандартным феррохромом и ферроникелем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Pariser H.H., Backeberg N.R., Masson O.C.M., Bedder J.C.M. Changing nickel and chromium stainless steel markets – a review // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018. Vol. 118. No. 6. P. 563–568. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n6a1>
2. Лукин А.С., Комолова О.А., Григорович К.В. Анализ технологии производства коррозионностойкой стали марки 08X18N10T. В кн.: Тр. конгресса с межд. участием и конф. молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»: «ТЕХНОГЕН–2019». Екатеринбург: УрО РАН, 2020. С. 169–173.
3. Chen P.-X., Chu S.-J., Zhang G.-H. A new method to produce Ni–Cr ferroalloy used for stainless steel production // *High Temperature Materials and Processes*. 2016. Vol. 35. No. 7. P. 635–641. <https://doi.org/10.1515/htmp-2015-0054>
4. Токовой О.К. Аргонкислородное рафинирование нержавеющей стали. Челябинск: ЮУрГУ, 2015, 250 с.
5. Салина В.А., Жучков В.И., Заякин О.В. Изучение процессов получения сплавов системы Fe–Si–Ni–Cr методом термодинамического моделирования // *Расплавы*. 2019. № 1. С. 62–66. <https://doi.org/10.1134/S0235010619010183>
6. Shkolnik V.S., Zharmenov A.A., Tolymbekov M.Zh., Baisanov S.O., Chekimbaev A.F. Prospects of production complex aluminum silicon alloy. In: *The 13th Int. Ferroalloys Congress: Efficient Technologies in Ferroalloy Industry*, 9–12 June 2013. Almaty, 2013. P. 311–316.
7. Akuov A., Samuratov Ye., Kelamanov B., Zhumagaliyev Ye., Taizhigitova M. Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome // *Metallurgija*. 2020. Vol. 59. No. 4. P. 529–532.
8. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Abdirashit A., Burumbayev A., Orynbasar R. Research possibility of involvement Kazakhstani nickel ore in the metallurgical treatment // *Metallurgija*. 2021. Vol. 60. No. 3-4. P. 313–316.
9. Kelamanov B., Tolymbekov M., Kaskin K., Baisanov A. Thermal analysis of agglomerated nickel ore. In: *Proceedings of the 12th Int. Ferroalloys Congress: Sustainable Future*. Helsinki, Finland, 2010. P. 657–659.
10. Есенжулов А.Б., Островский Я.И., Афанасьев В.И., Заякин О.В., Жучков В.И. Использование российского хромородного сырья при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в ОАО «СЗФ» // *Сталь*. 2008. № 4. С. 32–35.
11. Жучков В.И., Андреев Н.А., Заякин О.В., Афанасьев В.И. Состав и служебные характеристики хромосодержащих ферросплавов // *Сталь*. 2013. № 5. С. 36–37.
12. Spanov S.S., Zhunusov A.K., Tolymbekova L.B. Pilot plant melting of steel using ferro-silico-aluminum at KSP Steel // *Metallurgist*. 2017. Vol. 60. No. 11-12. P. 1149–1154. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0420-1>
13. Kobatake H., Brillo J. Density and viscosity of ternary Cr–Fe–Ni liquid alloys // *Journal of Materials Science*. 2013. Vol. 48. No. 19. P. 6818–6824. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7487-2>
14. Кель И.Н. Физико-химические исследования и разработка технологии получения комплексных борсодержащих ферросплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2021. 24 с.
15. Тогобицкая Д.Н., Петров А.Ф., Снигура И.Р., Головкин Л.А. Моделирование физико-химических характеристик комплексных хромосодержащих ферросплавов. В кн.: *Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершен-*
1. Pariser H.H., Backeberg N.R., Masson O.C.M., Bedder J.C.M. Changing nickel and chromium stainless steel markets – a review. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018, vol. 118, no. 6, pp. 563–568. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n6a1>
2. Lukin A.S., Komolova O.A., Grigorovich K.V. Analysis of the production technology of corrosion-resistant steel 08Kh18N10T. In: *Proceedings of the Congress with Int. Participation and Conf. of Young Scientists “Fundamental Research and Applied Development of Processing and Utilization of Technogenic Formations”*: “TECHNOGEN–2019”. Yekaterinburg: UB RAS, 2020, pp. 169–173. (In Russ.).
3. Chen P.-X., Chu S.-J., Zhang G.-H. A new method to produce Ni–Cr ferroalloy used for stainless steel production. *High Temperature Materials and Processes*. 2016, vol. 35, no. 7, pp. 635–641. <https://doi.org/10.1515/htmp-2015-0054>
4. Tokovoi O.K. *Argon-Oxygen Refining of Stainless Steel*. Chelyabinsk: South Ural State University, 2015, 250 p. (In Russ.).
5. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Thermodynamic simulation of the manufacture of Fe–Si–Ni–Cr alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019, vol. 2019, no. 2, pp. 162–164. <https://doi.org/10.1134/S003602951902023X>
6. Shkolnik V.S., Zharmenov A.A., Tolymbekov M.Zh., Baisanov S.O., Chekimbaev A.F. Prospects of production complex aluminum silicon alloy. In: *The 13th Int. Ferroalloys Congress: Efficient Technologies in Ferroalloy Industry*, 9–12 June 2013. Almaty, 2013, pp. 311–316.
7. Akuov A., Samuratov Ye., Kelamanov B., Zhumagaliyev Ye., Taizhigitova M. Development of an alternative technology for the production of refined ferrochrome. *Metallurgija*. 2020, vol. 59, no. 4, pp. 529–532.
8. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Abdirashit A., Burumbayev A., Orynbasar R. Research possibility of involvement Kazakhstani nickel ore in the metallurgical treatment. *Metallurgija*. 2021, vol. 60, no. 3-4, pp. 313–316.
9. Kelamanov B., Tolymbekov M., Kaskin K., Baisanov A. Thermal analysis of agglomerated nickel ore. In: *Proceedings of the 12th Int. Ferroalloys Congress: Sustainable Future*. Helsinki, Finland, 2010, pp. 657–659.
10. Esenzhulov A.B., Ostrovskii Ya.I., Afanas'ev V.I., Zayakin O.V., Zhuchkov V.I. The use of Russian chromium-ore raw materials in smelting of high-carbon ferrochrome in JSC “SZF”. *Stal'*. 2008, no. 4, pp. 32–35. (In Russ.).
11. Zhuchkov V.I., Andreev N.A., Zayakin O.V., Afanas'ev V.I. Composition and performance of chromium-bearing ferroalloys. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 5, pp. 306–308. <https://doi.org/10.3103/S0967091213050240>
12. Spanov S.S., Zhunusov A.K., Tolymbekova L.B. Pilot plant melting of steel using ferro-silico-aluminum at KSP Steel. *Metallurgist*. 2017, vol. 60, no. 11-12, pp. 1149–1154. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0420-1>
13. Kobatake H., Brillo J. Density and viscosity of ternary Cr–Fe–Ni liquid alloys. *Journal of Materials Science*. 2013, vol. 48, no. 19, pp. 6818–6824. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7487-2>
14. Kel' I.N. *Physico-chemical research and development of technology for the production of complex boron-containing ferroalloys: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.* Yekaterinburg, 2021, 24 p. (In Russ.).
15. Togobitskaya D.N., Petrov A.F., Snigura I.R., Golovko L.A. Modeling of physical and chemical characteristics of complex chromium-containing ferroalloys. In: *Prospects for Development of Metallurgy and Machine Building Using Completed Fundamental Research and*

- ных фундаментальных исследований и НИОКР. Тр. науч.-пр. конф. с международным участием и элементами школы молодых ученых. Екатеринбург, 2020. С. 96–99.
16. Заякин О.В., Жучков В.И., Лозовая Е.Ю. Время плавления никельсодержащих ферросплавов в стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2007. Т. 50. № 5. С. 13–16.
 17. Верховлюк А.М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах. М.: Инфра-Инженерия, 2021. 184 с.
 18. Петров А.Ф., Снигура И.Р., Головкин Л.А., Цюпа Н.А. Прогнозирование времени плавления комплексных ферросплавов методом физико-химического моделирования // Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. 2019. № 33. С. 205–214.
 19. Казачков И.П., Паримончик И.В. Кинетика плавления ферросплавов // Известия вузов. Черная металлургия. 1973. № 2. С. 55–59.
 20. Guthrie R.I.L., Clift R., Henein H. Contacting problems associated with aluminium and ferro-alloy additions in steelmaking-hydrodynamic aspects // Metallurgical Transactions. 1975. Vol. 6. Article 321. <https://doi.org/10.1007/BF02913576>
 21. Agryropoulos S.A. Dissolution characteristics of ferroalloys in liquid steel // Iron and Steelmaker. 1984. Vol. 11. No. 11. P. 48–57.
 22. Nakamura Y., Kuwabara M. Evaporation of Fe, Cr and Ni from liquid iron-alloys during electron-beam melting // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1975. Vol. 15. No. 2. P. 103–108. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.15.103>
 23. Zhang L., Oeters F. Melting and dissolution of high-melting alloys in steel melts // Steel Research. 2000. Vol. 71. No. 5. P. 141–144. <https://doi.org/10.1002/srin.200005704>
 24. Ohno R. Steady-state rates of dissolution of stationary iron, cobalt and nickel cylinders in liquid copper // Metallurgical Transactions B. 1982. Vol. 13. P. 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02664574>
 25. Тогобитская Д.Н., Пиптюк В.П., Петров А.Ф., Греков С.В., Миргородская А.С. Прогнозирование свойств ферросплавов для экспертной оценки эффективности их использования при доводке стали на УКП // Металлург. 2018. № 11. С. 27–32.
 26. Лозовая Е.Ю. Изучение кинетики плавления ферросплавов в железоуглеродистом расплаве: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2001. 23 с.
 27. Шурыгин П.М., Шантарин В.Д. О кинетике растворения легирующих металлов в жидком железе // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 2. С. 38–40.
 28. Zayakin O.V., Renev D.S. Density of chrome–nickel ferroalloys // KnE Materials Science. 2019. Vol. 5. No. 1. P. 297–303. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3981>
 29. Жучков В.И., Заякин О.В., Мальцев Ю.Б. Изучение температур плавления и плотности никельсодержащих ферросплавов // Расплавы. 2001. № 1. С. 7–9.
 30. Ферросплавы: справ. изд. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатъев, С.И. Ахманаев, В.Д. Поволоцкий. М.: Металлургия, 1998. 415 с.
 - R&D. Proceedings of the Conf. with Int. Participation and Elements of the School of Young Scientists. Yekaterinburg, 2020, pp. 96–99. (In Russ.).
 16. Zayakin O.V., Zhuchkov V.I., Lozovaya E.Yu. Melting time of nickel-containing ferroalloys in steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, vol. 50, no. 5, pp. 13–16. (In Russ.).
 17. Verkhovlyuk A.M. *Interaction of Liquid and Solid Phases in Metallurgical Processes*. Moscow: Infra-Inzheneriya, 2021, 184 p. (In Russ.).
 18. Petrov A.F., Snigura I.R., Golovko L.A., Tsyupa N.A. Prediction of melting time of complex ferroalloys by physico-chemical modeling. *Fundamental'ni ta prikladni problemi chornoj metalurgii*. 2019, no. 33, pp. 205–214. (In Russ.).
 19. Kazachkov I.P., Parimonchik I.V. Kinetics of ferroalloy melting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1973, no. 2, pp. 55–59. (In Russ.).
 20. Guthrie R.I.L., Clift R., Henein H. Contacting problems associated with aluminium and ferro-alloy additions in steelmaking-hydrodynamic aspects. *Metallurgical Transactions*. 1975, vol. 6, article 321. <https://doi.org/10.1007/BF02913576>
 21. Agryropoulos S.A. Dissolution characteristics of ferroalloys in liquid steel. *Iron and Steelmaker*. 1984, vol. 11, no. 11, pp. 48–57.
 22. Nakamura Y., Kuwabara M. Evaporation of Fe, Cr and Ni from liquid iron-alloys during electron-beam melting. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1975, vol. 15, no. 2, pp. 103–108. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.15.103>
 23. Zhang L., Oeters F. Melting and dissolution of high-melting alloys in steel melts. *Steel Research*. 2000, vol. 71, no. 5, pp. 141–144. <https://doi.org/10.1002/srin.200005704>
 24. Ohno R. Steady-state rates of dissolution of stationary iron, cobalt and nickel cylinders in liquid copper. *Metallurgical Transactions B*. 1982, vol. 13, pp. 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02664574>
 25. Togobitskaya D.N., Pipyuk V.P., Petrov A.F., Grekov S.V., Mirgorodskaya A.S. Prediction of ferroalloy properties for expert evaluation of the efficiency of their use during addition to steel in a ladle furnace unit. *Metallurgist*. 2019, vol. 62, no. 11–12, pp. 1115–1122. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00763-5>
 26. Lozovaya E.Yu. *Study of the kinetics of ferroalloys melting in iron-carbon melt: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.* Yekaterinburg, 2001, 23 p. (In Russ.).
 27. Shurygin P.M., Shantarin V.D. On kinetics of dissolution of alloying metals in liquid iron. *Izv. AN SSSR. Metallurgiya i gornoe delo*. 1964, no. 2, pp. 38–40. (In Russ.).
 28. Zayakin O.V., Renev D.S. Density of chrome–nickel ferroalloys. *KnE Materials Science*. 2019, vol. 5, no. 1, pp. 297–303. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3981>
 29. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Mal'tsev Yu.B. Study of melting temperatures and density of ferroalloys containing nickel. *Rasplavy*. 2001, no. 1, pp. 7–9. (In Russ.).
 30. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S., Akhmanov S.I., Povolutskii V.D. *Ferroalloys: Reference book*. Moscow: Metallurgiya, 1998, 415 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Дмитрий Сергеевич Ренёв, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0002-4850-5273
E-mail: sensel199@mail.ru

Олег Вадимович Заякин, член-корреспондент РАН, д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией стали и ферросплавов, Институт металлургии УрО РАН
ORCID: 0000-0003-2304-384X
E-mail: zferro@mail.ru

Владимир Иванович Жучков, д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии УрО РАН
E-mail: ntm2000@mail.ru

Dmitrii S. Renev, Junior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys Steel, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-4850-5273
E-mail: sensel199@mail.ru

Oleg V. Zayakin, Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-2304-384X
E-mail: zferro@mail.ru

Vladimir I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
E-mail: ntm2000@mail.ru

Вклад авторов

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Д. С. Ренев – проведение расчетов, обработка полученных данных, подготовка текста.

О. В. Заякин – научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования.

В. И. Жучков – разработка модели расчета, анализ результатов исследований.

D. S. Renev – performing the calculations, processing the received data, preparing the text.

O. V. Zayakin – scientific guidance, formation of the main concept, goal and objectives of the study.

V. I. Zhuchkov – development of a calculation model, analysis of the research results.

Поступила в редакцию 30.12.2021

После доработки 01.06.2022

Принята к публикации 06.06.2022

Received 30.12.2021

Revised 01.06.2022

Accepted 06.06.2022



Оригинальная статья

УДК 669.18

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-555-562

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2367>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ КОВШЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Н. Ф. Якушевич¹, Е. М. Запольская¹, М. В. Темлянцев¹,
Е. В. Протопопов¹, Е. Н. Темлянцева¹, М. С. Приходько^{1, 2}

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

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

Аннотация. В настоящей работе исследованы процессы обезуглероживания периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров. Процессы обезуглероживания протекают уже на стадии сушки и разогрева футеровки после ремонта, при ее тепловой обработке на газовых или электрических стендах. Эти процессы наносят непоправимый ущерб огнеупорам еще до ввода ковша в непосредственную эксплуатацию (до контакта с расплавленной сталью). Одним из направлений повышения стойкости углеродсодержащих огнеупоров против окисления является применение антиоксидантов (Al, SiC, Si и др.), которые вводят в состав сырьевой смеси на стадии изготовления. Их действие основано на приоритетном окислении по сравнению с углеродом. Антиоксиданты действуют в определенном температурном интервале, что открывает широкие возможности по разработке энерго- и ресурсосберегающих температурных режимов тепловой обработки футеровки. Проведен термогравиметрический анализ периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых безобжиговых смолобязанных огнеупоров марок AMC 78-8/7HG, RI-MC175LC (фирма RI); MayCarb 284-AX (фирма MAYERTON), используемых при выполнении рабочих слоев футеровок сталеразливочных ковшей. Термогравиметрический анализ образцов огнеупоров осуществили на дериватографе LABSYS evo TG DTA DSC 1600 при нагреве до температуры 1100 °С со скоростью 15 °С/мин. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000. Результаты термогравиметрического анализа представлены в виде дериватограмм. Установлено, что максимальная скорость окисления углерода во всех случаях достигается при температуре 700 – 750 °С. Следовательно, в целях реализации малообезуглероживающего первого разогрева ковша после ремонта для огнеупоров исследуемых марок рекомендуются температурные режимы, включающие низкотемпературные (до 500 °С) выдержки футеровки.

Ключевые слова: углеродсодержащие огнеупоры, сталеразливочный ковш, антиоксиданты, обезуглероживание футеровки

Финансирование: Исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение» Сибирского государственного индустриального университета.

Для цитирования: Якушевич Н.Ф., Запольская Е.М., Темлянцев М.В., Протопопов Е.В., Темлянцева Е.Н., Приходько М.С. Исследование процессов обезуглероживания периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 555–562. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-555-562>

Original article

DECARBURIZATION OF PERICLASE-CARBON AND ALUMINUM-PERICLASE-CARBON LADLE REFRACTORIES

N. F. Yakushevich¹, E. M. Zapol'skaya¹, M. V. Temlyantsev¹,
E. V. Protopopov¹, E. N. Temlyantseva¹, M. S. Prikhod'ko^{1, 2}

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

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

Abstract. In this paper, the processes of decarburization of periclase-carbon and aluminum-periclase-carbon ladle refractories were investigated. Decarburization processes take place already at the stage of drying and heating the lining after repair, during its heat treatment on gas or electric stands. These processes cause irreparable damage to refractories even before the ladle is put into direct operation (before contact with molten steel). One of the ways to increase resistance of carbon-containing refractories against oxidation is the use of antioxidants (Al, SiC, Si, etc.), which are

introduced into the composition of the raw mixture at the manufacturing stage. Their action is based on priority oxidation compared to carbon. Antioxidants act in a certain temperature range, which opens up wide opportunities for development of energy- and resource-saving temperature modes for lining heat-treatment. The authors made thermogravimetric analysis of periclase-carbon and aluminum-periclase-carbon non-ignited resin-bonded refractories of AMC 78-8/7HG, RI-MC175LC (RI); MayCarb 284-AX (MAYERTON) grades used in the execution of working layers of steel ladle linings. Thermogravimetric analysis of refractory samples was carried out on a LABSYS evo TG DTA DSC 1600 derivatograph when heated to a temperature of 1100 °C at a speed of 15 °C/min. X-ray phase analysis was performed on an XRD-6000 X-ray diffractometer. The results of thermogravimetric analysis are presented in the form of derivatograms. It was established that the maximum rate of carbon oxidation in all cases is reached at a temperature of 700 – 750 °C. Therefore, in order to implement a low-carbonizing first heating of the ladle after repair, temperature modes are recommended for refractories of the studied brands, including low-temperature (up to 500 °C) lining exposure.

Keywords: carbon-containing refractories, steel ladle, antioxidants, decarburization of lining

Funding: The study was carried out on the equipment of the Materials Science Center of the Siberian State Industrial University.

For citation: Yakushevich N.F., Zapol'skaya E.M., Temlyantsev M.V., Protopopov E.V., Temlyantseva E.N., Prihod'ko M.S. Decarburization of periclase-carbon and aluminum-periclase-carbon ladle refractories. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 555–562. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-555-562>

ВВЕДЕНИЕ

Углеродсодержащие (периклазоуглеродистые и алюмопериклазоуглеродистые) огнеупоры получили широкое распространение для выполнения футеровок сталеразливочных ковшей. Одним из отрицательных свойств таких огнеупоров, которое снижает срок эксплуатации, является их окисление (обезуглероживание) при высоких температурах в контакте с кислородом и другими газами-окислителями [1, 2]. Процессы обезуглероживания начинаются уже на стадии сушки и разогрева футеровки после ремонта, при ее тепловой обработке на газовых или электрических стендах, то есть наносится непоправимый ущерб огнеупорам еще до ввода ковша в непосредственную эксплуатацию, до контакта с расплавленной сталью [3 – 5]. Обезуглероженный (окисленный) слой огнеупора, в котором выгорел (окислился) углерод (графит), характеризуется пониженной прочностью, повышенной пористостью и низкой сопротивляемостью против размыва расплавом. Обезуглероживание огнеупоров сокращает срок их службы, стойкость футеровки, увеличивает вероятность загрязнения стали неметаллическими включениями футеровочного происхождения [6, 7].

Одним из направлений повышения стойкости углеродсодержащих огнеупоров против окисления является применение антиоксидантов (Al, SiC, Si и других), вводимых в состав сырьевой смеси на стадии изготовления. Антиоксиданты, как правило, вводят в небольших количествах (1 – 2 % (по массе)). Действие антиоксидантов основано на приоритетном окислении (связывании кислорода) по сравнению с углеродом и действуют они в определенном температурном интервале. Например, металлический алюминий снижает окисление углерода, начиная с 500 °C [8]. В периклазоуглеродистых огнеупорах, с содержанием в качестве антиоксиданта 7,5 % Al, последний при нагреве до 800 °C окисляется до Al_2O_3 с образованием шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Кремний начинает снижать интенсивность обезуглероживания при температурах выше 1200 °C [9 – 11], карбид кремния начинает окисляться при температурах более 800 °C, но по силе антиокислительного действия

добавки кремния и карбида кремния близки [12 – 15]. В рассматриваемом интервале температур наибольший антиокислительный эффект проявляет алюминий.

Действие антиоксидантов в определенных температурных интервалах открывает широкие возможности по разработке энерго- и ресурсосберегающих температурных режимов тепловой обработки футеровки. В частности, синхронизация промежуточных выдержек футеровки при постоянной температуре с целью прогрева футеровки по толщине, с интервалами наиболее эффективного действия конкретного антиоксиданта позволяет сократить глубину обезуглероженного слоя огнеупоров в конце разогрева [16 – 19].

В связи с этим установление температурных интервалов интенсификации обезуглероживания промышленных огнеупоров различных составов и марок актуально и имеет большое практическое значение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе проведен термогравиметрический анализ периклазоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых безобжиговых смолосвязанных огнеупоров марок AMC 78-8/7HG, RI-MC175LC (фирма RI), MayCarb 284-AX (фирма MAYERTON), используемых при выполнении рабочих слоев футеровок сталеразливочных ковшей. Химический состав ковшевых огнеупоров представлен в табл. 1.

Термогравиметрический анализ образцов огнеупоров осуществлялся на дериватографе LABSYS evo TG DTA DSC 1600 при нагреве до 1100 °C со скоростью 15 °C/мин. Представленные на анализ образцы футеровки отличались значительной неоднородностью (рис. 1) с крупными (до 2 мм) включениями периклаза желтого цвета, белыми включениями в темно-серой однородной массе связующего вещества. Для получения достаточно корректной информации от образцов огнеупоров AMC 78-8/7HG, RI-MC175LC, MayCarb 284-AX отбиралось для анализа по две пробы.

Рентгенофазовый анализ, выполненный на рентгеновском дифрактометре XRD-6000, показал присутствие в образцах антиоксидантов алюминия, карбида кремния.

Химический состав углеродсодержащих ковшевых огнеупоров [20, 21]

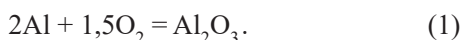
Table 1. Chemical composition of carbon-containing ladle refractories [20, 21]

Соединение	Содержание, % (по массе), в огнеупоре марки (область применения)		
	AMC 78-8/7HG (стены)	RI-MC175LC (шлаковый пояс)	MayCarb 284-AX (шлаковый пояс)
MgO	11,9	79,0	77,1
SiO ₂	5,0	2,0	3,1
CaO	0,6	1,7	1,0
Fe ₂ O ₃	2,2	1,5	0,7
C _{общ}	9,7	15,0	15,5
Al ₂ O ₃	72,1	4,0	2,6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термогравиметрического анализа представлены на дериватограммах: нагрев в атмосфере кислорода (рис. 2, а); нагрев в атмосфере воздуха (рис. 2, б). Во всех случаях на дериватограммах проявляются три экзотермических эффекта *A*, *B*, *C* (скорректированные по изменению массы ноль-кривые (0 – 0) для образцов 1, 2 и 3 – 6 обозначены штриховыми линиями).

На начальной стадии нагревания (в интервале температур 150 – 600 °С) наблюдаются достаточно мощный экзотермический эффект *A* и увеличение массы анализируемого вещества на 2 – 3 %. Этот эффект можно объяснить окислением присутствующего в образцах порошкообразного алюминия по следующей реакции:



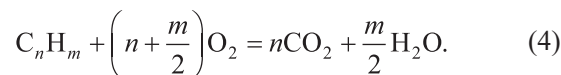
При нагревании в атмосфере кислорода (рис. 2, а) в соответствии с материальным балансом реакции (1) на 30 мг анализируемого вещества количество прореа-

гировавшего алюминия, определенное по изменению массы вещества (за счет прихода кислорода), должно составить $\frac{30 \cdot 0,02 \cdot 2 \cdot 27}{1,5 \cdot 16} = 1,35$ мг (4,5 % (по массе)).

Тепловой эффект может быть представлен площадью, которая ограничена кривой *A* (изменение энтальпии, выраженной в милливольты шкалы дериватографа) и ноль-кривой, скорректированной в соответствии с изменением массы образца. Конечное (нулевое) значение энтальпийной кривой соответствует точке пересечения ее продолжения с ноль-кривой (*A'*) при температуре примерно 600 °С для кривых 1 и 2 (AMC 78-8/7HG) или *A''* при температуре примерно 700 °С для кривых 3 – 6. Подинтегральная площадь теплового эффекта для кривых 1 и 2 составляет 727 весовых (тепловых) единиц, то есть тепловой эффект во всех случаях практически одинаков по величине, но для кривых 3 – 6 растянут по времени и температуре, возможно, за счет изменения крупности алюминиевого порошка или степени его окисленности.

Следующий (наиболее мощный) экзотермический эффект *B* наблюдается при реакции окисления углерода скокованного связующего материала и графита.

В процессе нагревания исследуемых образцов в атмосфере кислорода (рис. 2, а) происходит окисление углерода и частично летучих (часть летучих сгорает после их выделения в газовую фазу вне объема исследуемых образцов). Процесс окисления происходит по реакциям



В интервале температур 400 – (900 ÷ 1000) °С для области *B'* – *B''''* – *B''* (AMC 78-8/7HG) или *B'* – *B* – *B'''* (RI-MC175LC и MayCarb 284-AX) точки *B''* и *B'''* ле-

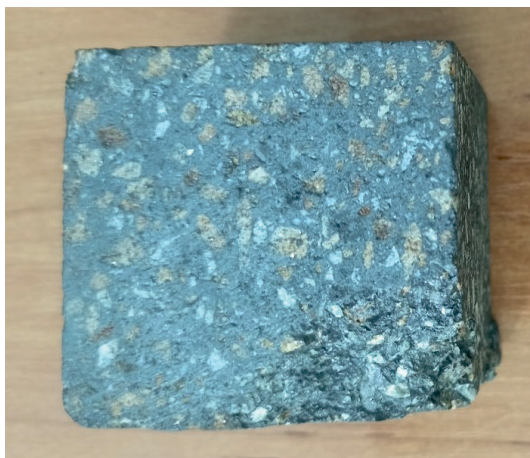


Рис. 1. Образец огнеупора марки RI-MC175LC

Fig. 1. Sample of RI-MC175LC refractory

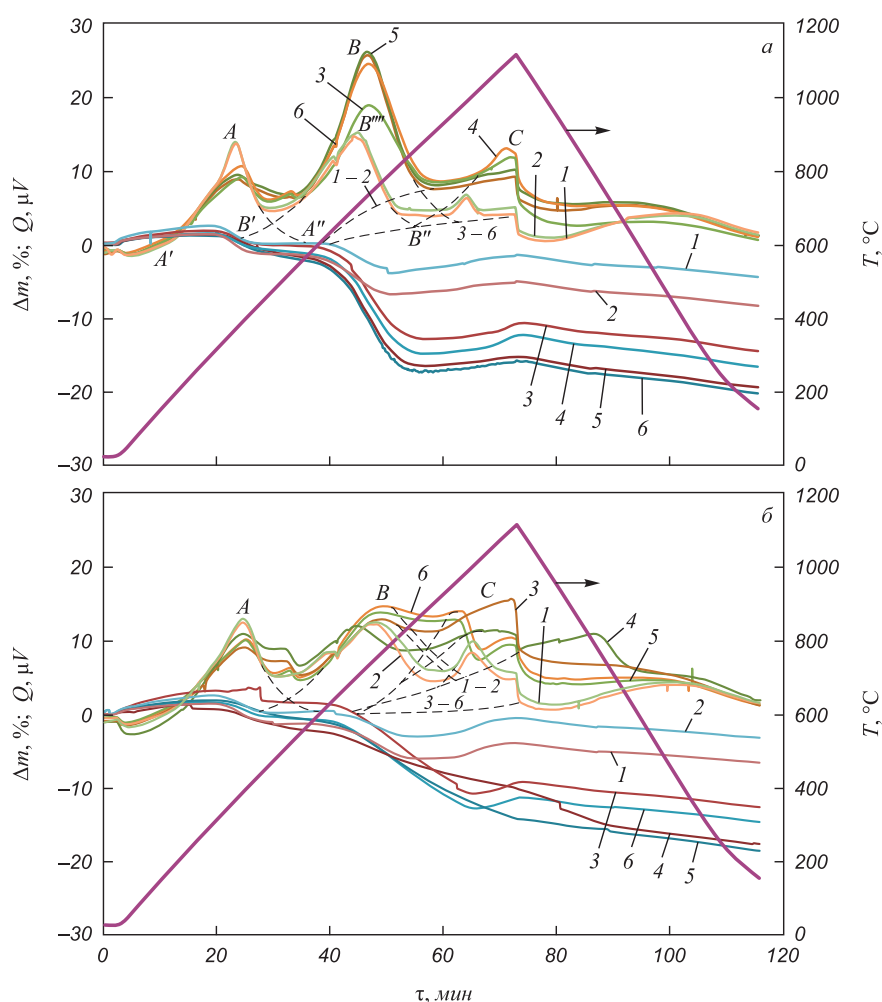


Рис. 2. Нагрев углеродсодержащих ковшевых огнеупоров в атмосфере кислорода (а) и на воздухе (б): 1 и 2 – огнеупор марки AMC 78-8/7HG; 3 и 6 – огнеупор марки MayCarb 284-AX; 4 и 5 – огнеупор марки RI-MC175LC

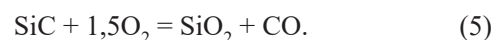
Fig. 2. Heating of carbon-containing ladle refractories in oxygen atmosphere (a) and in air (b): 1 and 2 – AMC 78-8/7HG refractory; 3 and 6 – MayCarb 284-AX refractory; 4 and 5 – RI-MC175LC refractory

жат на скорректированной за счет уменьшения массы образца ноль-кривой.

Потеря массы от реакций окисления связующего и выделения летучих для образцов 1 и 2 (AMC 78-8/7HG) составляет 4–6 %, для образцов 3–6 (RI-MC175LC и MayCarb) фактически в три раза больше и составляет 13–17 %.

Тепловой эффект от реакций окисления для образцов огнеупоров марки AMC 78-8/7HG составляет по площади $B' - B'''' - B''$ примерно 876 тепловых единиц, для образца 3 (MayCarb 284-AX) – примерно 1300 тепловых единиц, для образцов 4–6 – примерно 1700 единиц. Максимальное значение ΔH и, соответственно, максимальная скорость окисления во всех случаях наблюдается при температуре 700 °C.

Третий четко выраженный экзотермический эффект C, наблюдаемый при незначительном увеличении массы исследуемых материалов (1–2 %) в интервале температур 900–1000 °C, относится к реакции окисления карбида кремния:



Приход составляет 1,5 моля O_2 (48 г), расход 1 моль CO (28 г).

Увеличение массы на 1 моль SiC составляет примерно 20 г.

Увеличение массы навески в 30 мг составляет 0,3–0,6 мг, что соответствует

$$\begin{aligned} \frac{(0,3 \div 0,6) \cdot 40}{20} &= (0,6 \div 1,2) \text{ мг} = \\ &= \frac{(0,6 \div 1,2) \cdot 100}{30} = (2 \div 4) \% \text{ (по массе)} \end{aligned}$$

окислившегося карбида кремния.

Общая потеря массы исследуемых образцов составляет от 2–5 % (AMC 78-8/7HG) до 11–20 % (RI-MC175LC; MayCarb 284-AX).

При нагревании образцов на воздухе качественная картина термогравиметрического анализа аналогична (рис. 2, б). Также просматриваются три экзотерми-

Т а б л и ц а 2

Характеристики процессов обезуглероживания огнеупоров

Table 2. Characteristics of refractories decarburization

Параметр	Значение параметра процесса обезуглероживания огнеупора марки											
	Кислород, 15 °C/мин						Воздух, 15 °C/мин					
	AMC 78-8/7HG			MayCarb 284-AX			AMC 78-8/7HG			MayCarb 284-AX		
	I	2		I	2		I	2		I	2	
$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	1100	1100		1100	1100		1100	1100		1100	1100	
$\Delta m_{\max}, \%$	8,4	10,5		14,6	21,07		6,5	3,2		11,3	12,8	
$\Delta m_A, \%$	12,4	12,4		9,9	11,2		12,4	12,3		10,1	10,1	
$\Delta m_B, \%$	14,6	14,6		18,69	24,0		12,1	12,2		13,8	14,7	
$\Delta m_C, \%$	4,9	4,0		11,4	12,9		5,7	4,7		9,7	10,4	
$\Delta m_D, \%$	–	–		–	–		–	–		6,0	5,4	
$\Sigma H_A, \text{у.ед.}$	727	727		653	685		844	841		779	757	
$\Sigma H_B, \text{у.ед.}$	876	878		1342	1727		1439	1312		1584	1627	
$\Sigma H_C, \text{у.ед.}$	116	75		385	402		107	65		417	844	
$(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_{A'}, ^\circ\text{C}$	194 – 551	194 – 551		194 – 551	194 – 551		173 – 550	173 – 550		173 – 550	173 – 550	
$(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_{B'}, ^\circ\text{C}$	408 – 880	408 – 880		408 – 880	408 – 880		418 – 904	418 – 904		418 – 904	418 – 904	
$(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_{C'}, ^\circ\text{C}$	900 – 1100	900 – 1100		900 – 1100	900 – 1100		665 – 1107	665 – 1107		665 – 1107	665 – 1107	
$t_{\max A'}, ^\circ\text{C}$	398	398		398	398		398	398		398	398	
$t_{\max B'}, ^\circ\text{C}$	710	710		770	770		748	748		748	748	
$t_{\max C'}, ^\circ\text{C}$	1105	1105		1105	1105		1107	1107		1107	1107	

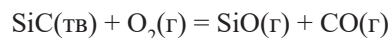
ческих эффекта: от окисления алюминия (A), углерода (B) и карбида кремния (C). Поскольку парциальное давление кислорода в газовой фазе значительно ниже ($P_{O_2} = 0,21$), реакции окисления протекают медленнее и заканчиваются при более высоких температурах. Численные сравнительные характеристики процессов приведены в табл. 2 (где $T_{\max}$ – максимальная температура разогрева печи; $\Delta m_{\max}$ – максимальная потеря массы; $\Delta m_A, \Delta m_B, \Delta m_C, \Delta m_D$ – потеря массы для области A, B, C, D ; $\Sigma H_A, \Sigma H_B, \Sigma H_C$ – тепло, выделившееся при протекании реакции, для области A, B, C, D ; $(t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_A, (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_B, (t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}})_C$ – температура для области A, B, C, D ; $t_{\max A}, t_{\max B}, t_{\max C}$ – максимальная температура для области A, B, C, D).

В интервале температур 450 – 600 °C на экзотермический эффект реакции окисления алюминия A и сопряженный с ним эффект окисления углерода B практически на всех кривых $\Delta H = f(t)$ накладывается незначительный по величине ΔH эффект частичного окисления летучих D (D'), которое протекает практически без изменения массы материала Δm (составляет примерно $\pm 1\%$, при нагревании в атмосфере кислорода этот эффект в очень малой степени проявился лишь на огнеупоре марки MayCarb 284-AX образце 1). Окисление углерода во всех случаях начинается при температуре 450 – 500 °C, заканчивается при 980 – 1000 °C для образцов 1 и 2 (АМС 78-8/7HG) и при 960 – 980 °C для образцов 3 – 6 (RI-MC175LC; MayCarb 284-AX), максимальная скорость окисления углерода во всех случаях достигается при температуре 700 – 750 °C.

Окисление карбида кремния (экзотермический эффект C) начинается при 950 – 1050 °C для огнеупора марки АМС 78-8/7HG и 800 – 950 °C для образцов 3 – 6 огнеупоров марки RI-MC175LC и MayCarb 284-AX

(при нагревании в атмосфере кислорода соответственно при 900 °C (1, 2) и 800 – 850 °C). Процесс в соответствии с реакцией (5) протекает с незначительным увеличением массы образца (1 – 2 %) и практически завершается при 1100 °C при нагревании в атмосфере кислорода, при нагревании на воздухе корректно судить о завершении процесса можно лишь для образцов 1 и 2 (АМС 78-8/7HG).

Для уточнения интерпретируемых вопросов дополнительно проведен термогравиметрический анализ огнеупора марки RI-MC175LC (образец 3) с нагреванием его на воздухе до температуры 1500 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой в течение примерно 5 мин и охлаждением до 20 °C (рис. 3). На кривой RI-MC175LC (образец 3) достаточно точно дублируются все описанные ранее экзотермические эффекты со сдвигом в сторону более высоких температур вследствие более медленного (10 °C/мин) нагрева. Окисление карбида кремния в интервале температур 600 – 1100 °C (с потерей массы $\Delta m = 10\%$) характеризуется мощным экзотермическим эффектом. Это говорит о том, что в условиях медленного нагрева преимущественно протекает реакция



с образованием газообразного оксида кремния $\text{SiO}(\text{г})$.

Выводы

В результате проведенного термогравиметрического анализа образцов углеродсодержащих огнеупоров марок АМС 78-8/7HG, RI-MC175LC, MayCarb 284-AX установлено, что алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры АМС 78-8/7HG, применяемые для футеровки стен сталеразливочных ковшей, содержащие 9,7 % C, по сравнению с периклазоуглеродистыми RI-MC175LC и MayCarb 284-AX, применяемыми для футеровки шлакового пояса и содержащими 15,0 и 15,5 % C соответственно, характеризуются более высокой стойкостью к обезуглероживанию при нагреве до температур 1100 °C. Общая потеря массы исследуемых образцов составляет от 2 – 5 % (АМС 78-8/7HG) до 11 – 20 % (RI-MC175LC, MayCarb 284-AX). Окисление углерода, содержащегося в огнеупорах, начинается при температуре 450 – 500 °C, заканчивается при 980 – 1000 °C (МС 78-8/7HG) и при 960 – 980 °C (RI-MC175LC и MayCarb 284-AX). Максимальная скорость окисления углерода (обезуглероживания огнеупора) во всех случаях достигается при температуре 700 – 750 °C. В целях реализации малообезуглероживающего первого разогрева ковша после ремонта для огнеупоров исследуемых марок рекомендуются температурные режимы, включающие низкотемпературные (до 500 °C) выдержки футеровки.

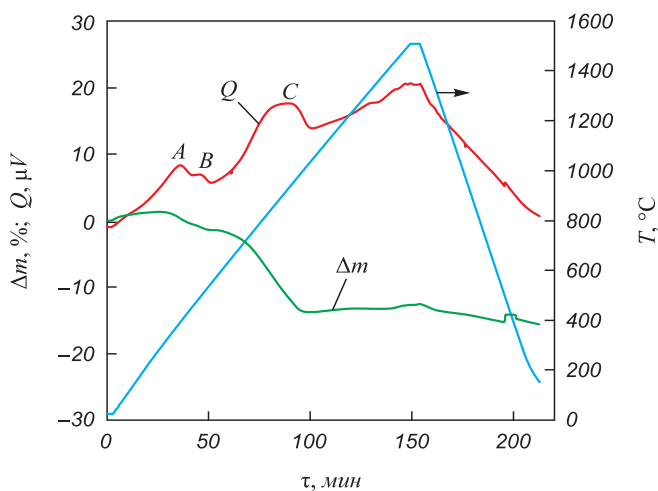


Рис. 3. Нагрев углеродсодержащих ковшевых огнеупоров на воздухе до температуры 1500 °C со скоростью 10 °C/мин

Fig. 3. Heating of carbon-containing ladle refractories in air to 1500 °C at a speed of 10 °C/min

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Темлянец М.В., Матвеев М.В. Обезуглероживание периклазоуглеродистых огнеупоров при тепловой обработке футеровок сталеразливочных ковшей // *Металлург*. 2010. № 8. С. 60–62.
2. Turkdogan E.T. Ladle deoxidation, desulphurisation and inclusions in steel – Part 1: Fundamentals // *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1983. Vol. 1. No. 54. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/srin.198305191>
3. Темлянец М.В., Матвеев М.В. Исследование обезуглероживания периклазоуглеродистых огнеупоров при разогреве футеровок сталеразливочных ковшей перед приемом расплава // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2010. Т. 53. № 10. С. 38–40.
4. Ahuja R., Sahai Y. Fluid flow and mixing of melt in steelmaking tundishes // *Ironmaking and Steelmaking*. 1986. Vol. 13. No. 5. P. 241–247.
5. Темлянец М.В., Матвеев М.В., Темлянцева Е.Н. Исследование влияния различных факторов на обезуглероживание периклазоуглеродистых ковшовых огнеупоров // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2011. Т. 54. № 10. С. 32–36.
6. Протопопов Е.В., Темлянец М.В., Запольская Е.М., Максаква К.Е., Дегтярь В.А. Исследование высокотемпературного обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых ковшовых огнеупоров // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2014. Т. 57. № 12. С. 24–28. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-24-28>
7. Pivinskii Yu.E. HCBS ceramic concretes in the XXI century – problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. Part 1 // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2011. Vol. 52. No. 2. P. 107–115. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9376-z>
8. Кащеев И.Д., Сизов В.И., Панин О.А. Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров с добавками металлических порошков // *Огнеупоры*. 1989. № 8. С. 7–9.
9. Очагова И.Г. Повышение стойкости к окислению высокоуглеродистых бетонов с применением смеси антиоксидантов // *Новости черной металлургии за рубежом*. 2011. № 1. С. 88–91.
10. Andreev V.V., Lubyanoi D.A., Samsonov Yu.N., Kaminskaya I.A., Lubyanyaya S.V. Development of extra-furnace treatment technology for blast-furnace iron in order to manufacture replacement metallurgical equipment with improved operating life // *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. No. 5–6. P. 492–495. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9939-6>
11. Pluschke W. Metallurgical reaction techniques for adjusting very low contents of C, P, S and N in steel // *Stahl und Eisen*. 1990. Vol. 110. No. 5. P. 61–70.
12. Симонов К.В., Коптелов В.Н., Будрина Г.В. и др. Влияние антиокислительных добавок на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на нетоксичной связке // *Огнеупоры*. 1989. № 10. С. 32–34.
13. Да Сильвейра В., Фальк Г., Клазен Р. Коллоидная обработка антиоксидантов для манипулирования микроструктурой в MgO–C-кирпиче // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2010. № 10. С. 32–41.
14. Socha L., Hudzieczek Z., Michalek K., Pilka V., Piegza Z. Verification of physical modelling of steel desulphurization in the plant conditions of the homogenization station. In: *METAL 2014 – 23rd Int. Conf. on Metallurgy and Materials, Conf. Proceedings*. 2014. P. 64–71.
15. Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies for iron and steelmaking // *JOM*. 2001. Vol. 53. No. 10. P. 36–43. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0054-3>
16. Zhang L., Thomas B.G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2006. Vol. 37. No. 5. P. 733–761. <https://doi.org/10.1007/s11663-006-0057-0>
17. Ouchi C. Development of steel plates by intensive use of TMCP and direct quenching processes // *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. No. 6. P. 542–553. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.542>
1. Temlyantsev M.V., Matveev M.V. Decarbonization of periclase-carbon refractories during heat treatment of the linings of steel-pouring ladles. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 7–8, pp. 536–539. <https://doi.org/10.1007/s11015-010-9335-9>
2. Turkdogan E.T. Ladle deoxidation, desulphurisation and inclusions in steel – Part 1: Fundamentals. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1983, vol. 1, no. 54, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1002/srin.198305191>
3. Temlyantsev M.V., Matveev M.V. Decarburization of periclase-carbon refractories when heating steel ladles lining of before melt output. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, vol. 53, no. 10, pp. 38–40. (In Russ.).
4. Ahuja R., Sahai Y. Fluid flow and mixing of melt in steelmaking tundishes. *Ironmaking and Steelmaking*. 1986, vol. 13, no. 5, pp. 241–247
5. Temlyantsev M.V., Matveev M.V., Temlyantseva E.N. Influence of various factors on decarburization of periclase-carbon ladle refractories. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, vol. 54, no. 10, pp. 32–36. (In Russ.).
6. Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Zapol'skaya E.M., Maksakova K.E., Degtyar' V.A. Research on high-temperature decarburization of alum-periclase-carbon ladle refractories. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 12, pp. 24–28. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-24-28>
7. Pivinskii Yu.E. HCBS ceramic concretes in the XXI century – problems and prospects for applying technology in the field of silicate materials science. Part 1. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2011, vol. 52, no. 2, pp. 107–115. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9376-z>
8. Kashcheev I.D., Sizov V.I., Panin O.A. Properties of periclase-carbon refractories with additives of metal powders. *Ogneupory*. 1989, no. 8, pp. 7–9. (In Russ.).
9. Ochagova I.G. Increasing the oxidation resistance of high-carbon concrete with the use of antioxidants mixture. *Novosti chernoi metallurgii za rubezhom*. 2011, no. 1, pp. 88–91. (In Russ.).
10. Andreev V.V., Lubyanoi D.A., Samsonov Yu.N., Kaminskaya I.A., Lubyanyaya S.V. Development of extra-furnace treatment technology for blast-furnace iron in order to manufacture replacement metallurgical equipment with improved operating life. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 5–6, pp. 492–495. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9939-6>
11. Pluschke W. Metallurgical reaction techniques for adjusting very low contents of C, P, S and N in steel. *Stahl und Eisen*. 1990, vol. 110, no. 5, pp. 61–70.
12. Simonov K.V., Koptelov V.N., Budrina G.V., etc. The effect of antioxidant additives on properties of periclase-carbon refractories on a non-toxic bundle. *Ogneupory*. 1989, no. 10, pp. 32–34. (In Russ.).
13. Da Sil'veja V., Fal'k G., Klazen R. Colloidal processing of antioxidants for microstructure manipulation in MgO–C-bricks. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2010, no. 10, pp. 32–41. (In Russ.).
14. Socha L., Hudzieczek Z., Michalek K., Pilka V., Piegza Z. Verification of physical modelling of steel desulphurization in the plant conditions of the homogenization station. In: *METAL 2014 – 23rd Int. Conf. on Metallurgy and Materials, Conf. Proceedings*. 2014, pp. 64–71.
15. Manning C.P., Fruehan R.J. Emerging technologies for iron and steelmaking. *JOM*. 2001, vol. 53, no. 10, pp. 36–43. <https://doi.org/10.1007/s11837-001-0054-3>
16. Zhang L., Thomas B.G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2006, vol. 37B, no. 5, pp. 733–761. <https://doi.org/10.1007/s11663-006-0057-0>
17. Ouchi C. Development of steel plates by intensive use of TMCP and direct quenching processes. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 6, pp. 542–553. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.542>

18. Paul S.K., Ray A. Influence of inclusion characteristics on the formability and toughness properties of a hot-rolled deep-drawing quality steel // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1997. Vol. 6. No. 1. P. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s11665-997-0028-x>
19. Wilson A.D. Clean steel technology – fundamental to the development of high performance steels // ASTM Special Technical Publication. 1999. No. 1361. P. 73–88. <https://doi.org/10.1520/stp12375s>
20. Производство ферросилиция. Справочник / Под ред. Ю.П. Снитко. Новокузнецк, 2000. 426 с.
21. Кашлев И.М., Солдатов А.И., Брыляков В.И., Кузин В.В. Связующие для производства электродной массы. В кн.: Совершенствование производства ферросилиция. Материалы заводской научно-технической конференции. Новокузнецк, 1997. С. 115–126.
18. Paul S.K., Ray A. Influence of inclusion characteristics on the formability and toughness properties of a hot-rolled deep-drawing quality steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1997, vol. 6, no. 1, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1007/s11665-997-0028-x>
19. Wilson A.D. Clean steel technology – fundamental to the development of high performance steels. *ASTM Special Technical Publication*. 1999, no. 1361, pp. 73–88. <https://doi.org/10.1520/stp12375s>
20. *Production of Ferrosilicon. Guide*. Snitko Yu.P. ed. Novokuznetsk, 2000, 426 p. (In Russ.).
21. Kashlev I.M., Soldatov A.I., Brylyakov V.I., Kuzin V.V. Binders for production of electrode mass. In: *Improvement of Ferrosilicon Production. Materials of the Factory Sci. and Tech. Conf.* Novokuznetsk, 1997, pp. 115–126. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Николай Филиппович Якушевич, д.т.н., профессор-консультант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: Yakushevich@cmet.sibsiu.ru

Екатерина Михайловна Запольская, соискатель степени к.т.н., Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-8098-5895
E-mail: beloglazova-ekat@mail.ru

Михаил Викторович Темлянец, д.т.н., профессор, проректор по учебной и воспитательной работе, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-7985-5666
E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Евгений Валентинович Протопопов, д.т.н., профессор кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-7554-2168
E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Елена Николаевна Темлянцева, к.т.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: elena.temlyantseva@yandex.ru

Максим Сергеевич Приходько, аспирант кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет, старший менеджер Проекта Дирекции по управлению проектами, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»
E-mail: Maxim.Prikhodko@evraz.com

Nikolai F. Yakushevich, Dr. Sci. (Eng.), Prof.-Consultant of the Chair “Non-Ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”, Siberian State Industrial University
E-mail: Yakushevich@cmet.sibsiu.ru

Ekaterina M. Zapol'skaya, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.), Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-8098-5895
E-mail: beloglazova-ekat@mail.ru

Mikhail V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Vice-Rector for Educational Work, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-7985-5666
E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru

Evgenii V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-7554-2168
E-mail: protopopov@sibsiu.ru

Elena N. Temlyantseva, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Acting Head of the Chair “Thermal Power and Ecology”, Siberian State Industrial University
E-mail: elena.temlyantseva@yandex.ru

Maksim S. Prikhodko, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University, Senior Project Manager of the Project Management Directorate, JSC EVRAZ United West Siberian Metallurgical Combine
E-mail: Maxim.Prikhodko@evraz.com

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Н. Ф. Якушевич – проведение расчетов, их анализ, подготовка и корректировка текста.

Е. М. Запольская – проведение расчетов, отработка библиографического списка, обработка графического материала.

М. В. Темлянец – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование и корректировка финальной версии статьи.

Е. В. Протопопов – формирование концепции статьи, определение цели и задачи исследования, подготовка текста.

Е. Н. Темлянцева – проведение расчетов, подготовка и оформление текстового и графического материала.

М. С. Приходько – подготовка и оформление текстового материала.

N. F. Yakushevich – conducting and analysis of the calculations, preparation and correction of the text.

E. M. Zapol'skaya – conducting the calculations, formation of references, processing graphic material.

M. V. Temlyantsev – scientific guidance, analysis of the research results, editing and correction of the article final version.

E. V. Protopopov – formation of the article concept, formation of goal and objectives of the study, preparation of the text.

E. N. Temlyantseva – conducting the calculations, preparation and design of text and graphic material.

M. S. Prikhod'ko – preparation and design of the text.

Поступила в редакцию 22.06.2022
После доработки 29.06.2022
Принята к публикации 29.06.2022

Received 22.06.2022
Revised 29.06.2022
Accepted 29.06.2022



Оригинальная статья

УДК 536.425:539.25:539.531

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-563-572

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2368>

УПРАВЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CANTOR CoCrFeMnNi

В. Е. Громов¹, С. В. Коновалов^{1,2}, Ю. А. Шлярова¹,
М. О. Ефимов¹, И. А. Панченко¹

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

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

Аннотация. Выполнен краткий анализ работ по изменению механических свойств высокоэнтропийного сплава (ВЭС) Cantor CoCrFeMnNi различными способами. Рассмотрено влияние легирования алюминием, ванадием, марганцем, титаном, кремнием, углеродом, медью на упрочнение ВЭС, полученного методами вакуумно-дуговой плавки, лазерной плавки, дуговой плавки и капельного литья, механического легирования с последующим плазменным спеканием, газового распыления с последующим ударно-волновым и статическим уплотнением. Показано, что добавки 2,5 % TiC и 5 % WC значительно улучшают предел прочности, но снижают относительное удлинение до разрушения. Влияние размера зерна в диапазоне 4,4 – 155 мкм заключается в увеличении предела прочности с уменьшением размера зерна. Понижение температуры увеличивает пределы прочности и текучести для зерен всех размеров. Интенсивная пластическая деформация, формирующая наноразмерные (~50 нм) зерна, значительно увеличивает предел прочности до 1950 МПа и твердость до 520 HV. Последующие изохронные и изотермические отжиги позволяют варьировать прочность и пластичность ВЭС. Формирование наноструктурно-фазовых состояний при ударном компостировании, механическом легировании и последующем искровом плазменном спекании значительно повышает предел прочности при комнатной температуре, сохраняя отличную пластичность (относительное удлинение примерно 28 %). В качестве одного из методов модифицирования механических свойств ВЭС авторами предложена электронно-пучковая обработка (ЭПО). Выполнен анализ деформационных кривых ВЭС, полученного по технологии проволоочно-дугового аддитивного производства, после ЭПО с плотностью энергии пучка электронов 10 – 30 Дж/см², высказаны и обоснованы предположения о причинах снижения прочностных и пластических характеристик. Проведен сравнительный анализ механических свойств ВЭС Cantor, полученных различными методами, и отмечены причины расхождения значений прочностных и пластических параметров.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, CoCrFeMnNi, механические свойства, легирование, структура, спекание, упрочнение

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-19-00452.

Для цитирования: Громов В.Е., Коновалов С.В., Шлярова Ю.А., Ефимов М.О., Панченко И.А. Управление механическими свойствами высокоэнтропийного сплава Cantor CoCrFeMnNi // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 563–572.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-563-572>

Original article

CONTROL OF CANTOR CoCrFeMnNi HIGH-ENTROPY ALLOY MECHANICAL PROPERTIES

V. E. Gromov¹, S. V. Konovalov^{1,2}, Yu. A. Shlyarova¹,
M. O. Efimov¹, I. A. Panchenko¹

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

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

Abstract. The paper summarizes the research on the control of Cantor CoCrFeMnNi high-entropy alloy (HEA) mechanical properties. We studied the effects of alloying with aluminum, vanadium, manganese, titanium, silicon, carbon, and copper on the hardening of HEAs made by vacuum arc melting, laser melting, arc melting, drip casting, mechanical alloying with subsequent plasma sintering, gas sputtering followed by the shock wave and static compaction. It was shown that the addition of 2.5 % TiC and 5 % WC significantly improves the tensile strength, but reduces the elongation to failure. In the 4.4 – 155 μm grain size range, the tensile strength increases as the grain size decreases. The strength and yield limits for any grain size increase as the temperature decreases. Intensive plastic deformation forming nanoscale (~50 nm) grains significantly increases the tensile strength (up to 1,950 MPa) and hardness (up to 520 HV). The strength and ductility can be adjusted with subsequent isochronous

and isothermal annealing. The formation of nanostructure phase states with shock compression, mechanical alloying, and subsequent spark plasma sintering significantly increase the tensile strength at room temperature while maintaining excellent plasticity (relative elongation ~28 %). We proposed electron-beam processing (EBP) to control the HEA mechanical properties. We analyzed the deformation curves for the HEA made by wire arc additive manufacturing after EBP at 10 – 30 J/cm² electron beam energy density and made some assumptions about the reasons for the strength and ductility decrease. We also compared the mechanical properties of Cantor alloys made by various processes and found the reasons for the spread of the strength and ductility values.

Keywords: HEA, CoCrFeMnNi, mechanical properties, alloying, structure, sintering, hardening

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

For citation: Gromov V.E., Kononov S.V., Shlyarova Yu.A., Efimov M.O., Panchenko I.A. Control of Cantor CoCrFeMnNi high-entropy alloy mechanical properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 563–572. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-563-572>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание ученых в области физического материаловедения привлекают новые сплавы, известные как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые обладают целым комплексом уникальных свойств [1 – 3]. Идея высокоэнтропийных сплавов заключается в том, что атомы всех элементов считаются атомами растворенного вещества, вызывают деформацию кристаллической структуры и улучшают термодинамическую стабильность свойств, связанных с различиями в атомных радиусах компонентов. Это приводит к высокой энтропии системы для дальнейшего производства материала с уникальными свойствами, которые невозможно получить при использовании традиционных методов микролегирования.

Оригинальные результаты, полученные в области ВЭС, подробно рассмотрены в аналитических обзорах и монографиях [4 – 7], где описаны микроструктура, свойства, термодинамика ВЭС, рассмотрены результаты моделирования их структуры и обсуждены новые варианты методов получения многокомпонентных сплавов. Исследования ВЭС показали, что в них возможно формирование наноразмерных структур и даже аморфных фаз вследствие значительных искажений решетки, обусловленных различием атомных радиусов элементов замещения.

Высокоэнтропийный сплав FeCoCrNiMn (сплав Cantor CoCrFeMnNi) был исследован одним из первых. Его особенностью является то, что он не изменяет тип кристаллической решетки (гранецентрированная кубическая) при варьировании режимов термической обработки. Кроме того, он обладает повышенными механическими свойствами [8]. Механические испытания данного сплава при криогенной (77 К) и комнатной температурах выявили, что механизм его пластической деформации обусловлен доминированием двойникования [9]. Низкий предел текучести при комнатной температуре является одним из недостатков сплавов CoCrFeMnNi. Увеличение предела текучести возможно при введении в сплав микродобавок, а также проведением энергетического воздействия, например, воздействия ультразвуком [10], азотирования [11] и борирования [12]. Тем не менее, данные методы сложны для внедрения в промышленность в связи с необходи-

мостью постоянного контроля элементного состава и технологических параметров работы оборудования.

Обработка низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками является одним из интенсивно развиваемых в последнее время методов модификации поверхностных слоев металлических материалов. Такая обработка за счет высокоскоростного нагрева и охлаждения поверхности материала приводит к значительному улучшению его механических свойств путем оптимизации структуры его поверхностного слоя [13]. В целом, механические характеристики металлических изделий, подвергнутых такому энергетическому воздействию, могут вырасти до 20 раз, что существенно превышает эффективность стандартных видов обработки [14, 15]. Кроме этого, воздействие низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками приводит к пластической деформации поверхности, что способствует возникновению дислокаций с высокой плотностью и значительному улучшению физических и механических свойств [16, 17].

Количество работ, посвященных исследованию влияния низкоэнергетических сильноточных электронных пучков (электронно-пучковая обработка (ЭПО)) на высокоэнтропийные сплавы, крайне ограничено. В работе [18] отмечено, что показатели износостойкости, микротвердости, нанотвердости и коррозионных свойств сплава CoCrFeNiMo_{0,2} претерпели значительное увеличение в результате воздействия электронным пучком. Показано, что электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации химического состава высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeAlNi [19].

Целью настоящей работы является анализ способов управления механическими свойствами высокоэнтропийного сплава Cantor CoCrFeMnNi.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние легирования

В работе [20] охарактеризованы и оценены микроструктура и механические свойства при растяжении ряда высокоэнтропийных сплавов (FeCoNiCrMn)_{100-x}Al_x ($x = 0 \div 20$ % (ат.)), полученных дуговой плавкой. По микроструктурным наблюдениям фазовую диаграмму состояния сплавов, содержащих алюминий, можно раз-

делить на три области: единая ГЦК область с концентрацией алюминия менее 8 % (область I), дууплексные фазы ГЦК + ОЦК области с содержанием алюминия от 8 до 16 % (область II) и область ОЦК твердого раствора с содержанием алюминия более 16 % (область III). В области I ($Al < 8\%$) сплавы ведут себя как твердые растворы с добавлением атома алюминия в качестве основного упрочняющего элемента. Предел прочности сплава при растяжении составляет примерно 500 МПа, предел текучести – примерно 220 МПа и относительное удлинение – от 61,7 до 47,2 %. В области II ($8\% < Al < 16\%$) начинают появляться ОЦК фазы и резко возрастают предел прочности и предел текучести, но резко снижается пластичность. Сплавы в этой области ведут себя как композит. В частности, ВЭС с содержанием алюминия 11 % имеет композиционную структуру, содержащую 25,4 % ОЦК, и демонстрирует максимально достижимую прочность на растяжение 1174 МПа при пластичности 7,7 %. Однако сплавы с содержанием алюминия более 11 % обладают плохой пластичностью. В области III ($Al > 16\%$) сплавы состоят из неупорядоченных выделений A2, внедренных в упорядоченную матрицу B2. Микроструктурная характеристика предполагает, что две ОЦК фазы образовались в результате спинодального распада. Сплавы в этой области чрезвычайно хрупкие.

В работе [21] исследованы микроструктура и механические свойства высокоэнтروпийных сплавов $CoCrFeMnNiV_x$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) дуговой плавки в состоянии после затвердевания и отжига при 1000 °C в течение 24 ч. Сплав $CoCrFeMnNi$ представляет собой однофазный ГЦК твердый раствор. Легирование ванадием приводит к образованию интерметаллидной сигма-фазы в сплавах с $x \geq 0,25$. Сигма-фаза обнаружена в сплавах $CoCrFeMnNiV_{0,5}$, $CoCrFeMnNiV_{0,75}$ и $CoCrFeMnNiV$ в состоянии после затвердевания и отжига. Отжиг приводит к увеличению объемной доли сигма-фазы в сплавах с $x = 0,5, 0,75$ и $1,0$, а также в сплаве $CoCrFeMnNiV_{0,25}$. Объемная доля сигма-фазы увеличивается с ростом содержания ванадия примерно от 2 % при $x = 0,25$ до 67 – 72 % при $x = 1,0$. Измерения микротвердости и испытания на сжатие показали, что легирование ванадием выше $x = 0,5$ приводит к их повышению и понижению пластичности исходно мягкого и пластичного сплава $CoCrFeMnNi$. Например, микротвердость, предел текучести и пластичность сплава $CoCrFeMnNi$ составили 135 HV, 230 МПа и более 75 % соответственно, а сплава $CoCrFeMnNiV$ – 636 HV, 1660 МПа и 0,5 % соответственно.

Необычный метод легирования ВЭС порошком марганца при лазерной плавке в порошковом слое предложен в работе [22]. Помимо гомогенного растворения в матрице ВЭС марганец также образует частицы оксидов, появляющиеся как из порошкового сырья, так и из атмосферы, в результате чего образуется легированный, упрочненный дисперсными оксидами ВЭС.

Результатом процесса является ВЭС, который состоит из ГЦК матрицы $CoCrFeMnNi$ с объемной долей частиц оксида марганца примерно 7 %. Сочетание высокой прочности на растяжение (630/730 МПа – предел текучести/предел прочности на излом) и умеренной пластичности при растяжении (примерно 12 %) было достигнуто с помощью упрочнения дисперсным оксидом марганца. Разработанный ВЭС также сохранил высокую пластичность при сжатии. Прочность такого ВЭС по сравнению с ВЭС $CoCrFeMnNi$, изготовленным с использованием предварительно легированного порошка, в основном повышается за счет упрочнения Орована. Субмикронные частицы оксидов препятствуют пластической деформации матрицы, создавая пустоты вдоль направлений скольжения и в определенной степени снижая пластичность при растяжении.

В работе [23] исследовано влияние добавок титана и кремния на фазовое равновесие и механические свойства эквивалентного высокоэнтропийного сплава $CoCrFeMnNi$. Установлено, что как добавление титана, так и добавление кремния улучшают прочность сплава на растяжение. Упрочняющая способность добавки титана выше, чем кремния. Добавление титана приводит к более низкой пластичности сплава, чем у сплава Cantor. Разница в пластичности связана с их деформационным упрочнением в диапазоне более высоких деформаций.

В работе [24] исследовано влияние добавки меди на фазовый переход и механические свойства высокоэнтропийного сплава $CrMnFeCoNiCu_x$. В сплавах с большим количеством меди наблюдались обедненные медью дендриты и богатые медью и марганцем интердендриты из-за положительной энтальпии смешения между медью и другими элементами в сплаве. Предел текучести и микротвердость увеличиваются с ростом содержания меди: от 188,04 до 350,63 МПа и от 165,35 до 215,84 HV соответственно. Высокая прочность сплава $CrMnFeCoNiCu$ объясняется наличием в матрице равномерно диспергированных наноразмерных выделений, богатых медью, которые препятствуют движению дислокаций при деформации сплава. Сплавы $CrMnFeCoNiCu_x$ с добавлением меди также продемонстрировали превосходную способность к деформационному упрочнению во время испытаний на сжатие.

В исследовании [25] высокоэнтропийные сплавы типа Cantor с добавками атомов углерода (0, 0,5 и 2,0 % (ат.)) обрабатывались методом кручения под давлением 6,5 ГПа с 0,5, 1 и 3 оборотами при комнатной температуре. Во всех исследованных составах интенсивная пластическая деформация приводит к резкому измельчению размера зерен вплоть до наноразмерного диапазона и к значительному увеличению плотности дислокаций. Твердость образцов, содержащих 0, 0,5 и 2,0 % (ат.) углерода, приближается к максимальному значению 490, 550 и 640 HV соответственно. Относительное удлинение образцов всех трех исследованных

сплавов превышает 30 %. Значения предела текучести образцов достигают 1,7, 1,9 и 2,4 ГПа соответственно при содержании 0, 0,5 и 2,0 % (ат.) углерода, однако наблюдается резкое снижение пластичности. Анализ факторов, способствующих упрочнению сплавов, показал, что традиционный подход, основанный на движении дислокаций, приводит к значительно завышенным значениям предела текучести по сравнению с экспериментально полученными. Было высказано предположение, что расхождение между теоретической оценкой и экспериментальными результатами связано с возникновением зернограницного скольжения.

Методом аддитивной технологии осаждения лазерного расплава были получены композиты ВЭС CoCrFeMnNi [26], содержащие 2,5 % TiC и 5 % WC (по массе). В образцах выявлена непористая, компактная двухфазная микроструктура матрицы ГЦК и выделений. В образцах с добавлением TiC наблюдаются сферические преципитаты карбида титана TiC размером от 200 нм до более 1 мкм. В образцах с добавлением WC наблюдаются выделения $Me_{23}C_6$ кубической формы размером 50 – 100 нм. Прочность на растяжение ВЭС значительно улучшена за счет добавок в виде частиц в соответствии с комбинированным эффектом измельчения зерна и усиления роли преципитатов. Выявлено повышение предела прочности при растяжении с 550 до 610 МПа при снижении пластичности с 52 до 47 % при добавлении 2,5 % TiC (по массе). Механические характеристики образцов с добавкой 5 % WC (по массе): предел прочности при растяжении 776 МПа, относительное удлинение 37 %. Работа [26] демонстрирует возможности наноразмерных выделений TiC в управлении механическими свойствами ВЭС.

В работе [27] методами механического легирования и последующего искрового плазменного спекания при 800 °С под давлением 50 МПа был синтезирован эквивалентный ВЭС. В процессе механического легирования образуется твердый раствор с измельченной микроструктурой 10 нм, состоящий из ГЦК и ОЦК фаз. После консолидации в объеме ВЭС обнаружена только одна фаза ГЦК с высокой (1987 МПа) прочностью на сжатие. Обнаружен интересный магнитный переход при искровом плазменном спекании, который связан с укрупнением структуры и фазовым превращением.

Наноструктурно-фазовое состояние достигалось и в ВЭС сплаве, изготовленном путем газового распыления и последующего горячего прессования порошков при 1100 °С в течение 2 ч [28]. Спеченный эквивалентный ВЭС представляет собой однородный однофазный твердый раствор ГЦК структуры и равноосные зерна со средним размером примерно 16 мкм. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что в спеченных объемах формируются метастабильные структуры размером от 55 до 160 нм, которые были унаследованы от газораспыленных порошков CoCrFeMnNi с наноразмерными

кристаллитами, образующимися в процессе быстрого затвердевания. Предел текучести при комнатной температуре и предел прочности при растяжении спеченного ВЭС достигли 358 и 778 МПа соответственно, при этом сплав сохранил превосходную (примерно 28 %) пластичность. Исследования субструктур при определенных уровнях деформации с помощью EBSD показали, что спеченный ВЭС CoCrFeMnNi сохраняет однофазную ГЦК структуру, а основным механизмом деформации является скольжение дислокаций. Механизм упрочнения объясняется сочетанием эффектов измельчения зерна и наличия наноразмерных метастабильных структур.

Влияние температуры и микроструктуры

Механические свойства ВЭС зависят от температуры испытаний и микроструктурного состояния. В работе [29] эквивалентный высокоэнтропийный сплав был получен методами дуговой плавки, литья под давлением и прокатки, после чего он был перекристаллизован с получением однофазной ГЦК структуры с тремя различными размерами зерна: 4,4, 50 и 155 мкм. Зависимости его свойств при растяжении от температуры и размера зерен были исследованы в интервале температур 77 – 1073 К.

Вплоть до температур испытаний 873 К предел текучести увеличивался с уменьшением размера зерна, при этом наибольшее увеличение происходило при уменьшении размера зерна от 155 до 4,4 мкм. Предел прочности при растяжении также увеличивался с уменьшением размера зерна, хотя и в меньшей степени, чем предел текучести. Удлинение до разрыва сопоставимо для образцов с размерами зерен 50 и 155 мкм и ниже для более мелкозернистого материала. Для образцов с зернами всех трех размеров (4,4, 50 и 155 мкм) сплав показывает сильное увеличение предела текучести и предела прочности при растяжении при снижении температуры. Относительное удлинение до разрыва также монотонно увеличивалось с понижением температуры, для образцов с размерами зерен 50 и 155 мкм, но с промежуточным температурным минимумом около 673 К для мелкозернистого материала.

В интервале температур 77 – 873 К начальная пластичность вплоть до деформации растяжения около 2 % реализуется исключительно за счет плоскостного скольжения дислокаций $1/2\langle 110 \rangle$ по плоскостям $\{111\}$. При понижении температуры испытаний от комнатной до 77 К наноразмерное двойникование наблюдалось как дополнительная мода деформации, что, вероятно, способствует наблюдаемому увеличению пластичности при низких температурах. Увеличение предела текучести при понижении температуры, наблюдаемое в этом высокоэнтропийном ГЦК сплаве, обычно не наблюдается в чистых ГЦК металлах. Однако известно, что в бинарных ГЦК твердых растворах она проявляется

в разной степени в зависимости от концентрации растворенного вещества. До настоящего времени ПЭМ не дала объяснения этой температурной зависимости предела текучести. Дело в том, что в термически активированных микроструктурных процессах, определяющих текучесть эквиатомных высокоэнтропийных сплавов, термины «растворенное вещество» и «растворитель» теряют свое обычное значение [29].

Интенсивная пластическая деформация и ударное нагружение

Эквиатомный высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi, полученный методами дуговой плавки и капельного литья, был подвергнут интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под высоким давлением [30]. Этот процесс вызвал существенное измельчение зерна в крупнозернистой отливке до 50 нм. В результате прочность значительно увеличилась до 1950 МПа, а твердость – примерно до 520 HV. После ИПД сплав остается однофазным твердым раствором вплоть до атомарного масштаба. Была проведена изохронная (в течение 1 ч) и изотермическая термообработка с последующими испытаниями на микротвердость и растяжение. Изохронные отжиги привели к заметному увеличению твердости до 630 HV при температуре 450 °С. Дальнейшее повышение температуры привело к снижению твердости. Изотермические отжиги, проведенные при температуре 450 °С, выявили дополнительное повышение твердости до 910 HV через 100 ч. Чтобы прояснить эту неожиданную реакцию на отжиг, был проведен комплексный микроструктурный анализ с использованием ПЭМ и трехмерной атомно-зондовой томографии. Выявлено образование новых нанофаз в исходно однофазном ВЭС. После очень коротких отжигов длительностью 5 мин при 450 °С образовались фаза NiMn и фаза, богатая хромом. С увеличением времени отжига их объемная доля увеличивалась, а также образовывалась третья фаза FeCo. По-видимому, избыток границ зерен в нанокристаллическом ВЭС предполагает множество путей быстрой диффузии и центров зародышеобразования для облегчения этого фазового распада. Повышение твердости, особенно при более длительном времени отжига, может быть связано с наноразмерными фазами, включенными в матрицу ВЭС.

Настоящие результаты дают новое ценное представление о фазовой стабильности однофазных высокоэнтропийных сплавов, а также о механизмах, контролирующих механические свойства.

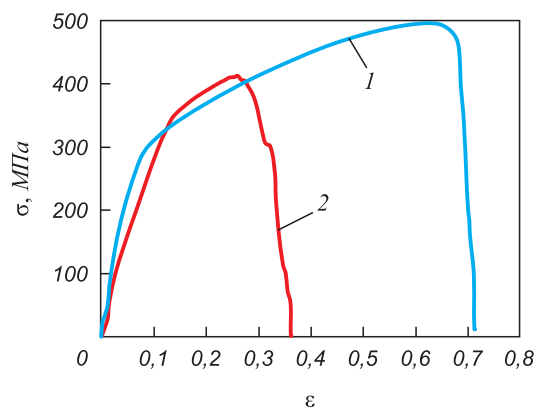
В работе [31] механически легированные порошки высокоэнтропийного сплава были спрессованы путем статического и ударно-волнового уплотнения с последующим спеканием без давления. Показано, что сплав состоит из ГЦК фазы с небольшим количеством оксида ZrO₂ в состоянии после измельчения и спекания. Присутствие оксида ZrO₂ связано с загрязнением при по-

моле, что привело к формированию микроструктуры композита. Статическое уплотнение легированных порошков приводит к увеличению плотности уплотнения (примерно 85 – 88 %) с ростом давления (1 – 3 ГПа), а ударно-волновое уплотнение легированных порошков приводит к высокой (примерно 95 %) относительной плотности с мелкими и изолированными порами. После спекания в образцах, уплотненных ударной волной, достигнуто практически полное (99,5 %) уплотнение с меньшим размером зерна и лучшими механическими свойствами по сравнению со спеканием образцов, уплотненных в статике. Спеченный образец, уплотненный ударной волной, показал высокий (630 МПа) предел текучести и равномерное распределение деформации.

Электронно-пучковая обработка

По технологии проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM) был получен высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoCrFeMnNi неэквивалентного состава [7]. Сняты и проанализированы кривые деформации при растяжении ВЭС в исходном состоянии и после электронно-пучковой обработки с параметрами: плотность E_s энергии пучка электронов 10 – 30 Дж/см², длительность 50 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹.

Механические испытания ВЭС в исходном и облученном состояниях, выполненные путем одноосного растяжения плоских пропорциональных образцов, показали, что в исходном состоянии (до облучения) сплав обладает высокими пластичностью (относительное удлинение превышает 70 %) и прочностью (предел прочности достигает 500 МПа) (рисунок, кривая 1). Облучение сплава импульсным электронным пучком в режиме высокоскоростного плавления и последующей высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя при-



Деформационные кривые, полученные при растяжении ВЭС в исходном состоянии (1) и после облучения импульсным электронным пучком (2) при $E_s = 30$ Дж/см²

Deformation curves for the HEA tension in its initial state (1) and after pulsed electron-beam processing (2) at $E_s = 30$ Дж/см²

водит к снижению прочности и пластичности материала (рисунок, кривая 2).

Одновременно с этим облучение ВЭС сопровождается снижением в 1,6 раза микротвердости обработанного слоя (от 3,1 ГПа до облучения до 1,85 ГПа после облучения при $E_s = 30$ Дж/см²). Очевидно, что столь существенные изменения прочностных и пластических свойств сплава обусловлены изменениями его дефектной субструктуры, инициированными термическим воздействием на материал импульсного электронного пучка.

Облучение поверхности ВЭС импульсным электронным пучком с различной плотностью вводимой в материал энергии позволило проследить за эволюцией дефектной субструктуры сплава, формирующейся при высокоскоростном нагреве и охлаждении. Облучение электронным пучком при $E_s = 10$ Дж/см² сопровождается протеканием в поверхностном слое процесса первичной рекристаллизации сплава.

При большей величине плотности энергии пучка электронов (15 – 30 Дж/см²) в поверхностном слое ВЭС развивается процесс собирательной рекристаллизации, который сопровождается увеличением размеров зерен. Средний размер зерен возрастает от 35 до 120 мкм при увеличении плотности энергии пучка электронов от 15 до 30 Дж/см².

Анализ структуры поверхности облучения и тонкого поверхностного слоя, осуществленный методами

сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, показал, что высокоскоростное термическое воздействие, инициированное облучением, приводит к формированию в поверхностном слое структуры ячеистой кристаллизации. Средний размер ячеек кристаллизации зависит от плотности энергии пучка электронов и увеличивается от 310 нм при $E_s = 15$ Дж/см² до 800 нм при $E_s = 30$ Дж/см².

Анализ поверхности разрушения образцов, формирующейся при одноосном растяжении, показал, что толщина поверхностного слоя с ячеистой структурой составляет приблизительно 5 мкм. Ячейки имеют близкую к равноосной форму и формируют столбчатую структуру. Следует отметить, что формирование структуры высокоскоростной кристаллизации приводит к образованию вдоль границы раздела модифицированного слоя и основного объема материала прослойки микропор, в модифицированном слое и прилегающем к нему объеме сплава фиксируются микротрещины. Формирование такой дефектной субструктуры может быть одной из причин снижения прочностных и пластических свойств ВЭС при ЭПО.

Сравнительный анализ механических свойств ВЭС CoCrFeMnNi приведен в таблице.

Выявленные значительные расхождения могут быть обусловлены формой и размером образцов, способом их получения, режимами испытаний.

Сравнительный анализ механических свойств высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeMnNi, полученного различными методами

Comparative analysis of the mechanical properties for the CoCrFeMnNi alloys obtained by various processes

Способ получения	Тип теста	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительная деформация, %	Микротвердость, HV
Настоящая работа	Сжатие	279	1689	54	153
	Растяжение	279	499	63	
Литье [20]	Сжатие	208	–	75	144
Литье [21]	Растяжение	230	–	62	176
Селективное лазерное плавление [22]	Растяжение	624	747	12,3	–
Осаждение лазерного расплава [26]	Растяжение	245	550	52	–
Дуговое плавление, холодная прокатка + отжиг при 800 °С [29]	Растяжение	350	670	–	–
Дуговое плавление, холодная прокатка + отжиг при 1000 °С [29]	Растяжение	180	580	–	–
Дуговое плавление, холодная прокатка + отжиг при 1150 °С [29]	Растяжение	160	530	–	–
Интенсивная пластическая деформация [30]	Растяжение	1900	1950	–	–
Механическое легирование и плазменное спекание [27]	Растяжение	1760	1950	–	–
Механическое легирование и ударно-волновое спекание (1 ч) [31]	Растяжение	630	800	–	–
Газовое распыление порошков и горячее прессование [28]	Растяжение	358	778	–	–

Выводы

Созданный в 2004 г. ВЭС Cantor CoCrFeMnNi с ГЦК структурой с хорошим сочетанием прочности и пластичности в широком интервале температур имеет относительно низкий предел текучести при комнатной температуре. Проведен анализ работ по изменению механических свойств ВЭС CoCrFeMnNi экви- и неэквивалентного составов за счет различных методов его получения. Рассмотрено и проанализировано влияние легирования алюминием, ванадием, марганцем, титаном, кремнием, углеродом и медью на деформационное упрочнение и свойства. В широком интервале температур (77 – 1073 К) прослежено влияние размера зерна 4,4 – 155 мкм и микроструктуры на предел прочности и текучести. Отмечено, что введение добавок TiC и WC в количестве 2,5 и 5,0 % (по массе) существенно увеличивает предел прочности, но снижает относительное удлинение до разрушения. Использование ин-

тенсивной пластической деформации увеличивает предел прочности до 1950 МПа и твердости до 520 HV за счет формирования наноразмерной (приблизительно 50 нм) зеренной структуры. Варьирование механических свойств может быть осуществлено последующими изохорными и изотермическими отжигами. Наноструктурно-фазовые состояния, формирующиеся при ударном компактировании, механическом легировании и последующем плазменном спекании, существенно повышают предел прочности с сохранением высокой пластичности (относительное удлинение составляет 28 %). Выполнен анализ деформационных кривых ВЭС неэквивалентного состава, полученных по технологии проволоочно-дугового аддитивного производства после электронно-пучковой обработки, и дана интерпретация снижения прочностных и пластических свойств. Высказаны причины различия механических свойств ВЭС Cantor CoCrFeMnNi, полученных различными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

- George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 188. P. 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
- Shivam V., Basu J., Pandey V.K., Shadangi Y., Mukhopadhyay N.K. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy // *Advanced Powder Technology*. 2018. Vol. 29. No. 9. P. 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
- Ganesh U.L., Raghavendra H. Review on the transition from conventional to multi-component-based nano-high-entropy alloys-NHEAs // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 139. P. 207–216. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08360-z>
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Science China Materials*. 2018. Vol. 61. No. 1. P. 2–22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- Осинцев К.А., Громов В.Е., Коналов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 4. С. 249–258. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>
- Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. High-entropy alloys of AlCoCrFeNi-system // *Advanced Structured Materials*. 2021. Vol. 107. P. 79–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78364-8_6
- Zhang T., Xin L., Wu F., Zhao R., Xiang J., Chen M., Jiang S., Huang Y., Chen S. Microstructure and mechanical of Fe₂CoCrNiMn high-entropy alloys // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35. No. 10. P. 2331–2335. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.050>
- Gludovatz B.A., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. Fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science*. 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- Listyawan T.A., Lee H., Park N., Lee U. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy with ultrasonic nanocrystal modification process // *Journal of Materials Sci-*
- George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*. 2020, vol. 188, pp. 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
- Shivam V., Basu J., Pandey V.K., Shadangi Y., Mukhopadhyay N.K. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Advanced Powder Technology*. 2018, vol. 29, no. 9, pp. 2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
- Ganesh U.L., Raghavendra H. Review on the transition from conventional to multi-component-based nano-high-entropy alloys-NHEAs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020, vol. 139, pp. 207–216. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08360-z>
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017, vol. 122, pp. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*. 2018, vol. 61, no. 1, pp. 2–22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- Osintsev K.A., Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A. High-entropy alloys: Structure, mechanical properties, deformation mechanisms and application. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64, no. 4, pp. 249–258. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>
- Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. High-entropy alloys of AlCoCrFeNi-system. *Advanced Structured Materials*, 2021, vol. 107, pp. 79–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78364-8_6
- Zhang T., Xin L., Wu F., Zhao R., Xiang J., Chen M., Jiang S., Huang Y., Chen S. Microstructure and mechanical of Fe₂CoCrNiMn high-entropy alloys. *Journal of Materials Science and Technology*. 2019, vol. 35, no. 10, pp. 2331–2335. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.050>
- Gludovatz B.A., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. Fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014, vol. 345, no. 6201, pp. 1153–1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- Listyawan T.A., Lee H., Park N., Lee U. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy with ultrasonic nanocrystal modification process. *Journal of Materials Sci-*

- ence and Technology. 2020. Vol. 57. P. 123–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.083>
11. Meng F., Baker I. Nitriding of a high entropy FeNiMnAlCr alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645. P. 376–381.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.021>
12. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 371. P. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>
13. Proskiyrovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 125. No. 1-3. P. 49–56.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00604-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00604-0)
14. Valkov S., Ormanova M., Petrov P. Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends // *Metals*. 2020. Vol. 10. No. 9. Article 10091219. <https://doi.org/10.3390/met10091219>
15. Konovalov S., Ivanov Y., Gromov V., Panchenko I. Fatigue-induced evolution of AISI 310S steel microstructure after electron beam treatment // *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 20. Article 4567.
<https://doi.org/10.3390/ma13204567>
16. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Konovalov S., Chen X., Guan Q. The microstructure and properties of nanostructured Cr-Al alloying layer fabricated high-current pulsed electron beam // *Vacuum*. 2019. Vol. 167. P. 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
17. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosinov D.A., Ivanov Yu.F., Ivanova O.V., Gromov V.E. Structure of titanium alloy, modified by electron beams and destroyed during fatigue // *Letters on Materials*. 2017. Vol. 7. No. 3. P. 266–271.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-266-271>
18. Lyu P., Peng T., Miao Y., Liu Z., Gao Q., Zhang C., Jin Y., Guan Q., Cai J. Microstructure and properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy enhanced by high-current pulsed electron beam // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 410. Article 126911.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126911>
19. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 8. Article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
20. He J.Y., Liu W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system // *Acta Materialia*. 2014. Vol. 62. P. 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.037>
21. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovskiy M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 628. P. 170–185.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.157>
22. Chen P., Yang C., Li S., Attallah M.M., Yan M. In-situ alloyed, oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion // *Materials & Design*. 2020. Vol. 194. Article 108966. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108966>
23. Yamanaka S., Ikeda K-i., Miura S. The effect of titanium and silicon addition on phase equilibrium and mechanical properties of CoCrFeMnNi-based high entropy alloy // *Journal of Materials Research*. 2021. Vol. 36. No. 10. P. 2056–2070.
<https://doi.org/10.1557/s43578-021-00251-0>
24. Xian X., Lin L., Zhong Z., Zhang C., Chen C., Song K., Cheng J., Wu Y. Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCu_x high-entropy alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 713. P. 134–140.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.060>
25. Lu Y., Mazilkin A., Boll T., Stepanov N., Zharebtzov S., Salishchev G., Ódore É., Ungar T., Lavernia E., Hahn H., Ivanisenko Y. *ence and Technology*. 2020, vol. 57, pp. 123–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.083>
11. Meng F., Baker I. Nitriding of a high entropy FeNiMnAlCr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 645, pp. 376–381.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.021>
12. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding. *Surface and Coatings Technology*. 2019, vol. 371, pp. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>
13. Proskiyrovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams. *Surface and Coatings Technology*. 2000, vol. 125, no. 1-3, pp. 49–56.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00604-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00604-0)
14. Valkov S., Ormanova M., Petrov P. Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 9, article 10091219. <https://doi.org/10.3390/met10091219>
15. Konovalov S., Ivanov Y., Gromov V., Panchenko I. Fatigue-induced evolution of AISI 310S steel microstructure after electron beam treatment. *Materials*. 2020, vol. 13, no. 20, article 4567.
<https://doi.org/10.3390/ma13204567>
16. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Konovalov S., Chen X., Guan Q. The microstructure and properties of nanostructured Cr-Al alloying layer fabricated high-current pulsed electron beam. *Vacuum*. 2019, vol. 167, pp. 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
17. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosinov D.A., Ivanov Yu.F., Ivanova O.V., Gromov V.E. Structure of titanium alloy, modified by electron beams and destroyed during fatigue. *Letters on Materials*. 2017, vol. 7, no. 3, pp. 266–271.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-266-271>
18. Lyu P., Peng T., Miao Y., Liu Z., Gao Q., Zhang C., Jin Y., Guan Q., Cai J. Microstructure and properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy enhanced by high-current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*. 2021, vol. 410, article 126911.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126911>
19. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam. *Metals*. 2021, vol. 11, no. 8, article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
20. He J.Y., Liu W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Materialia*. 2014, vol. 62, pp. 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.037>
21. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovskiy M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, vol. 628, pp. 170–185.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.157>
22. Chen P., Yang C., Li S., Attallah M.M., Yan M. In-situ alloyed, oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion. *Materials & Design*. 2020, vol. 194, article 108966. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108966>
23. Yamanaka S., Ikeda K-i., Miura S. The effect of titanium and silicon addition on phase equilibrium and mechanical properties of CoCrFeMnNi-based high entropy alloy. *Journal of Materials Research*. 2021, vol. 36, no. 10, pp. 2056–2070.
<https://doi.org/10.1557/s43578-021-00251-0>
24. Xian X., Lin L., Zhong Z., Zhang C., Chen C., Song K., Cheng J., Wu Y. Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCu_x high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, vol. 713, pp. 134–140.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.060>
25. Lu Y., Mazilkin A., Boll T., Stepanov N., Zharebtzov S., Salishchev G., Ódore É., Ungar T., Lavernia E., Hahn H., Ivanisenko Y.

- Influence of carbon on the mechanical behavior and microstructure evolution of CoCrFeMnNi processed by high pressure torsion // *Materialia*. 2021. Vol. 16. Article 101059. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101059>
26. Zhang X., Li R., Huang L., Amar A., Wu C., Le G., Liu X., Guan D., Yang G., Li J. Influence of in-situ and ex-situ precipitations on microstructure and mechanical properties of additive manufacturing CoCrFeMnNi high-entropy alloys // *Vacuum*. 2021. Vol. 187. Article 110111. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110111>
 27. Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics*. 2015. Vol. 56. P. 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.08.008>
 28. Yang T., Cai B., Shi Y., Wang M., Zhang G. Preparation of nanostructured CoCrFeMnNi high entropy alloy by hot pressing sintering gas atomized powders // *Micron*. 2021. Vol. 147. Article 103082. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103082>
 29. Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. No. 15. P. 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
 30. Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippin R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Materialia*. 2015. Vol. 96. P. 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.025>
 31. Yim D., Kim W., Praveen S., Jang M.J., Bae J.W., Moon J., Kim E., Hong S.-J., Kim H.S. Shock wave compaction and sintering of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 708. P. 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.132>
- Influence of carbon on the mechanical behavior and microstructure evolution of CoCrFeMnNi processed by high pressure torsion. *Materialia*. 2021, vol. 16, article 101059. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101059>
26. Zhang X., Li R., Huang L., Amar A., Wu C., Le G., Liu X., Guan D., Yang G., Li J. Influence of in-situ and ex-situ precipitations on microstructure and mechanical properties of additive manufacturing CoCrFeMnNi high-entropy alloys. *Vacuum*. 2021, vol. 187, article 110111. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110111>
 27. Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2015, vol. 56, pp. 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.08.008>
 28. Yang T., Cai B., Shi Y., Wang M., Zhang G. Preparation of nanostructured CoCrFeMnNi high entropy alloy by hot pressing sintering gas atomized powders. *Micron*. 2021, vol. 147, pp. article 103082. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103082>
 29. Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, no. 15, pp. 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
 30. Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippin R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Materialia*. 2015, vol. 96, pp. 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.025>
 31. Yim D., Kim W., Praveen S., Jang M.J., Bae J.W., Moon J., Kim E., Hong S.-J., Kim H.S. Shock wave compaction and sintering of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders. *Materials Science and Engineering: A*. 2017, vol. 708, pp. 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.132>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

Сергей Валерьевич Кононов, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева; главный научный сотрудник Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: kononov@sibsiu.ru

Юлия Андреевна Шлярова, аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Михаил Олегович Ефимов, инженер Управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: moefimov@mail.ru

Ирина Алексеевна Панченко, к.т.н. заведующий лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-1631-9644
E-mail: i.r.i.ss@yandex.ru

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

Sergei V. Kononov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Metals Technology and Aviation Materials, Samara National Research University; Chief Researcher of Department of Scientific Researches, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: kononov@sibsiu.ru

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

Michail O. Efimov, Engineer of Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University
E-mail: moefimov@mail.ru

Irina A. Panchenko, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-1631-9644
E-mail: i.r.i.ss@yandex.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

В. Е. Громов – формирование концепции статьи, анализ различных способов улучшения механических свойств ВЭС Cantor, написание первого варианта статьи.

С. В. Коновалов – анализ данных по изменению механических свойств ВЭС за счет различных методов его получения.

Ю. А. Шлярова – подбор англоязычной литературы по возможным способам улучшения механических свойств ВЭС Cantor за последние годы.

М. О. Ефимов – анализ работ зарубежных исследователей по влиянию температуры и микроструктуры на механические свойства ВЭС.

И. А. Панченко – анализ работ зарубежных исследователей по влиянию легирования на свойства ВЭС.

V. E. Gromov – formation of the article concept, analysis of various ways to improve the mechanical properties of Cantor HEA, writing the article first version.

S. V. Konovalov – analysis of the data on change in mechanical properties of HEA due to various methods of its production.

Yu. A. Shlyarova – selection of English-language literature on possible ways to improve the mechanical properties of the Cantor HEA in recent years.

M. O. Efimov – analysis of the work of foreign researchers on the influence of temperature and structure on HEA mechanical properties.

I. A. Panchenko – analysis of the work of foreign researchers on the effect of alloying on HEA properties.

Поступила в редакцию 21.02.2022

После доработки 03.03.2022

Принята к публикации 11.03.2022

Received 21.02.2022

Revised 03.03.2022

Accepted 11.03.2022



Оригинальная статья

УДК 53.043

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-573-580

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2369>

УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СЛОЕВ КОМПОЗИТОВ WC – (Fe – Mn – C), ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ ПО СТАЛИ

Н. Л. Савченко, И. Н. Севостьянова, С. Ю. Тарасов

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

Аннотация. В работе изучены упругопластические свойства формирующихся трибологических слоев композитов WC–(Fe–Mn–C) с матрицами, состоящими из γ -железа (в составе 4 % Mn (WC – 80G4)), и из γ + α' -железа (в составе 20 % Mn (WC – 80G20)), после трения по диску из быстрорежущей стали при контактном давлении 5 МПа и скоростях скольжения в диапазоне от 10 до 37 м/с. Установлено, что основным фактором, который определяет морфологию изношенной поверхности, является скорость скольжения. При скоростях скольжения 10 и 20 м/с формируются мелкодисперсные механически перемешанные трибослои толщиной 3 – 4 мкм. С увеличением скорости скольжения до 30 – 37 м/с толщина трибослоев достигает 10 – 15 мкм, а структура состоит из окисленных фрагментов композитов WC–(Fe–Mn–C) и сложного оксида FeWO_4 и не имеет резкой границы как трибослои, формирующиеся при меньших скоростях скольжения. Наибольшие значения нанотвердости (~33 ГПа) и эффективного модуля Юнга (~523 ГПа) были достигнуты в трибослое WC – 80G4 после трения при скорости скольжения 10 м/с, когда наноиндентор внедряется в агломераты фрагментированных зерен WC. Это контрастирует со свойствами трибослоев, формирующихся при скоростях скольжения выше 20 м/с. Результаты наноиндентирования показали очевидный эффект трибохимически-индуцированного размягчения в формирующемся трибослое после высокоскоростного скольжения при скорости 37 м/с. Такой слой имеет композитную микроструктуру, которая состоит из фрагментированных компонентов, сцементированных *in-situ* трибохимически образованным FeWO_4 , и, помимо антифрикционных свойств обладает повышенным сопротивлением разрушению при индентировании.

Ключевые слова: металллокерамический композит, смазка, износ, трение, фазовое превращение, микротвердость, нанотвердость, адаптация, карбид вольфрама, высокомарганцевая сталь

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проекты FWRW-2021-0006 и FWRW-2021-0009.

Для цитирования: Савченко Н.Л., Севостьянова И.Н., Тарасов С.Ю. Упругопластические свойства трибологических слоев композитов WC–(Fe–Mn–C), формирующихся после высокоскоростного скольжения по стали // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 573–580. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-573-580>

Original article

ELASTOPLASTIC PROPERTIES OF TRIBOLOGICAL LAYERS OF WC – (Fe – Mn – C) COMPOSITES FORMED AFTER HIGH-SPEED SLIDING ON STEEL

N. L. Savchenko, I. N. Sevost'yanova, S. Yu. Tarasov

Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (2/4 Akademicheskii Ave., Tomsk 634055, Russian Federation)

Abstract. In this work, the authors studied the elastoplastic properties of the formed tribological layers of WC – (Fe – Mn – C) composites with matrices consisting of γ -iron (containing 4 % Mn (WC – 80G20)) and γ + α' (containing 20 % Mn (WC – 80G4)) after friction on a high-speed steel disk at contact pressure of 5 MPa and sliding speeds in the range from 10 to 37 m/s. It was established that the main factor determining the morphology of the worn surface is sliding speed. At sliding speeds of 10 and 20 m/s, finely dispersed mechanically mixed tribolayers 3 – 4 μm thick are formed. As the sliding speed increases to 30–37 m/s, the thickness of the tribolayers reaches 10 – 15 μm , and the structure consists of oxidized fragments of WC – (Fe – Mn – C) composites and FeWO_4 complex oxide and does not have a sharp boundary, like the tribolayers formed at lower sliding speeds. The highest values of nanohardness (~33 GPa) and effective Young's modulus (~523 GPa) were achieved in the WC – 80G4 tribolayer after friction at 10 m/s when the nanoindenter was embedded into agglomerates of fragmented WC grains. This contrasted with the properties of the tribolayers formed at sliding speeds above 20 m/s. The results of nanoindentation showed an obvious effect of tribochemically induced softening in the emerging tribolayer after high-speed sliding at a speed of 37 m/s. Such a layer had a composite microstructure consisting of fragmented

composite components cemented *in-situ* by tribochemically formed FeWO_4 and, in addition to antifriction properties, had an increased indentation fracture resistance.

Keywords: ceramic-metal composite, lubrication, wear, friction, phase transformation, microhardness, nanohardness, adaptation, tungsten carbide, high-manganese steel

Funding: The work was performed within the framework of the state task of the Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, projects FRS-2021-0006 and FRS-2021-0009.

For citation: Savchenko N.L., Sevost'yanova I.N., Tarasov S.Yu. Elastoplastic properties of tribological layers of WC – (Fe – Mn – C) composites formed after high-speed sliding on steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 573–580. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-573-580>

ВВЕДЕНИЕ

Для снижения износа и трения в высокотемпературных условиях эксплуатации необходимо использовать композиты, устойчивые к высокотемпературному трибоокислению [1 – 4]. С другой стороны, трибоокисление компонентов композита может служить механизмом адаптации с образованием окисленных механически смешанных слоев на изношенных поверхностях, которые способны защитить нижележащий материал от разрушения, деформации и адгезионного износа [5 – 8]. Среди большого разнообразия металломатричных композитов композиты со связкой в виде высокомарганцевой стали широко используются в различных областях (при добыче нефти и цемента, для разведки шахт и добычи угля) из-за их уникальных свойств [9 – 12]. В работе [12] было показано, что композиты WC – сталь с матрицами из γ -железа (с содержанием марганца в стали 20 % (по массе)) и $\gamma + \alpha'$ -железа (с содержанием марганца в стали 4 % (по массе)) при высокоскоростном скольжении по стальному диску в диапазоне скоростей от 7 до 37 м/с демонстрируют эффект трибологической адаптации с образованием трибологического слоя, обогащенного сложным оксидом FeWO_4 . Максимальный антифрикционный эффект генерируемого *in situ* оксида FeWO_4 был продемонстрирован на примере композита WC – сталь с двухфазной ($\gamma + \alpha'$)-матрицей, содержащей 4 % Mn (по массе) при скольжении со скоростью 37 м/с, где был достигнут коэффициент трения приблизительно 0,075.

Измерение упругопластических характеристик трибослоев дает возможность более детально изучить механизмы изнашивания и режимы оптимального смазывания поверхности трения в зависимости от параметров трибологических испытаний, таких как скорость скольжения, приложенная нагрузка, окружающая среда, температура фрикционного контакта и т. д. [13 – 15]. Твердые тонкие покрытия и трибослой характеризуются микротвердостью (H), эффективным модулем Юнга (E) и сопротивлением разрушению при индентировании (E/H), которые можно легко определить по кривым нагрузки и разгрузки методами наноиндентирования [16 – 19].

Настоящее исследование направлено на изучение упругопластических характеристик поверхности композитов WC – железомарганцевая сталь с матрицами

из γ -железа и $\gamma + \alpha'$ -железа, демонстрирующими самосмазывающий эффект за счет трибохимически синтезируемого сложного оксида FeWO_4 при высокоскоростном трении по стали.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Композиты WC – (Fe – Mn – C) получали методом пропитки пористых каркасов из карбида вольфрама смесью эвтектического состава 30 % WC – 70 % сталь Fe – Mn – C (по массе) в атмосфере аргона при температуре 1350 °C. Более подробно методика получения композитов описана в работе [20]. Общее количество углерода в матрице составляло около 0,8 % (по массе) для всех образцов. Содержание марганца в связующей фазе составляло 4 % Mn (WC – 80Г4) или 20 % Mn (WC – 80Г20). Оба композита имели один и тот же тип микроструктуры со средним размером зерна карбида $2,7 \pm 0,5$ мкм и расстоянием между частицами карбидов $1,2 \pm 0,2$ мкм. Остаточная пористость не превышала 0,5 %. Предел прочности при сжатии и пластичность композита WC – 80Г4 ($\sigma_t = 4080 \pm 50$ МПа и $\varepsilon = 7,8 \pm 0,5$) выше, чем у композита WC – 80Г20 ($\sigma_t = 3500 \pm 50$ МПа и $\varepsilon = 5,1 \pm 0,5$ %).

Трибологические испытания композитов по схеме палец – диск проводили на универсальной машине трения УМТ-1. Размер образцов составлял $5 \times 5 \times 7$ мм. В качестве контртела использовали диск из литой быстрорежущей стали с твердостью 63 – 65 HRC. Испытания проводили при номинальном контактном давлении 5 МПа в диапазоне скоростей 10 – 37 м/с. Образцы композитов WC – 80Г4 и WC – 80Г20 продемонстрировали достаточно стабильное скольжение с умеренными амплитудами колебаний момента трения в зависимости от пройденной дистанции. Такие стабильные участки зависимости момента трения от пройденной дистанции использовали для расчета средних значений коэффициента трения для каждого эксперимента. Интенсивность изнашивания (W , мм³/м) рассчитывали как отношение объема материала, потерянного образцом в ходе испытания на трение, к длине пути скольжения.

Исходные и изношенные поверхности исследовали с помощью прибора Philips SEM-515 с приставкой для энергодисперсионного микроанализа EDAX ECON IV. По данным микроанализа состав плотных композитов WC – 80Г4 следующий: 51 % W; 46 % Fe; 3 % Mn;

состав композитов WC – 80Г20: 50 % W; 44 % Fe; 6 % Mn (ат.). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с излучением Cu-K_α . Наноиндентирование осуществляли с применением нанотвердомера NanoIndenter G200 с индентором Берковича при нагрузках 10 и 50 мН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгеноструктурный анализ поверхностей износа композиционных образцов с разным содержанием марганца в связующей фазе показал, что помимо фаз WC, $\gamma\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}$ в композите WC – 80Г4 и фаз WC, $\gamma\text{-Fe}$ в композите WC – 80Г20 наблюдается фаза FeWO_4 , образовавшаяся в процессе трения. В табл. 1 представлены данные по количеству FeWO_4 , полученные в результате полуколичественного анализа соответствующих отражений от изношенных поверхностей. Количество вольфрамата FeWO_4 , образовавшегося при трибоокислении образцов, растет с увеличением скорости скольжения (температуры) [12]. При фиксированных скоростях скольжения на поверхности трения композита WC – 80Г4 вольфрамата железа образуется больше. При этом интенсивность изнашивания (W) увеличивается, а коэффициент трения (f) снижается с увеличением скорости скольжения (табл. 1). Причем при фиксированных скоростях скольжения коэффициент трения у композита WC – 80Г4 ниже, чем у WC – 80Г20. Это означает, что увеличивающееся с возрастанием скорости скольжения количество FeWO_4 является одной из причин снижения трения.

После скольжения со скоростью 10 и 20 м/с изношенные поверхности обоих композитов характеризуют-

ся наличием светлых и серых участков (рис. 1, а, область 1). По данным энергодисперсионного микроанализа (34,64 % W; 6,68 % Fe; 1,1 % Mn; 54,87 % O; 1,42 % V; 1,29 % Cr (ат.)) яркие контрастные области идентифицированы как зерна и фрагменты WC, которые агломерировались и уплотнялись, вытесняя стальную связку в процессе скольжения по стальному диску. Серые области (4,78 % W; 20,58 % Fe; 1,3 % Mn; 72,01 % O; 0,88 % V; 0,46 % Cr (ат.)) представляют собой зоны, занятые слоем переноса, которые включают в себя сильно фрагментированные зерна WC, окисленные компоненты стального контртела и стальной связки композита (рис. 1, а, область 2). После скольжения со скоростью 30 и 37 м/с на изношенных поверхностях обоих композитов формировался сплошной трибослой, состоящий из мелких фрагментов окисленных компонентов композита и стального контртела (29,47 % W; 32,06 % Fe; 1,05 % Mn; 35,04 % O; 1,32 % V; 1,06 % Cr (ат.)) (рис. 1, б, область 3).

Необходимо отметить, что если после скольжения со скоростью 10 и 20 м/с на поверхности трения наблюдаются следы хрупкого разрушения в виде выкрошенных участков и поперечных трещин (рис. 1, а), то на

Таблица 1

Коэффициент трения и интенсивность изнашивания композитов после трения по стальному диску и количество FeWO_4

Table 1. Friction coefficient and wear rate of composites after friction on a steel disk and amount of FeWO_4

Скорость, м/с	W , мм ³ /м	f	FeWO_4 , % (об.)
WC – 80Г4			
10	0,0011	0,145	10
20	0,0030	0,089	12
30	0,0434	0,085	14
37	0,1229	0,080	16
WC – 80Г20			
10	0,0014	0,160	4
20	0,0037	0,098	6
30	0,1385	0,095	9
37	0,4246	0,090	10

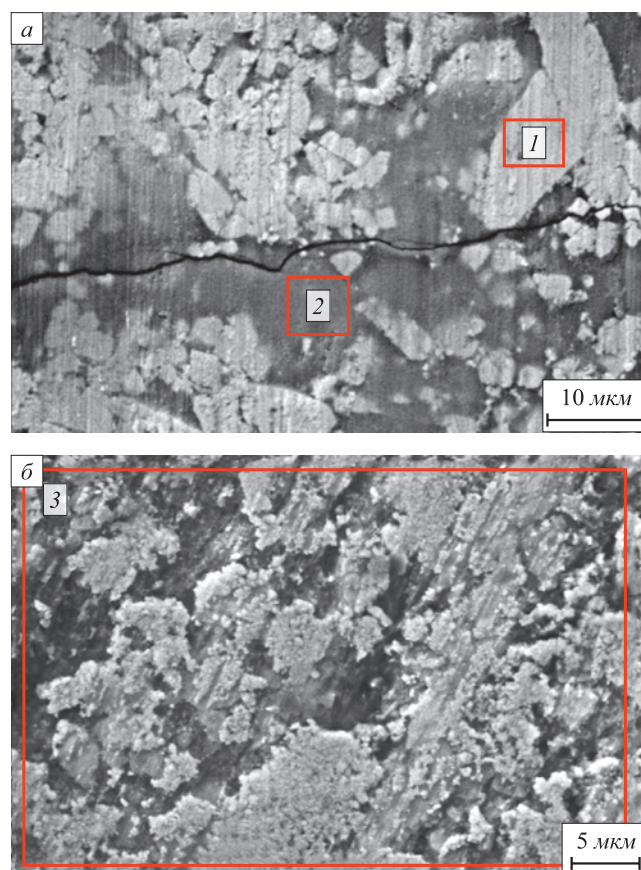


Рис. 1. Изображения РЭМ изношенных поверхностей композита WC – 80Г4 после трения при скорости скольжения 10 – 20 (а) и 30 – 37 м/с (б)

Fig. 1. SEM images of worn surfaces of WC – 80G4 composite after friction at a sliding speed of 10 – 20 m/s (a) and 30 – 37 m/s (b)

изношенных поверхностях образцов, испытанных при скоростях 30 и 37 м/с, подобные дефекты отсутствуют (рис. 1, б).

Наблюдения за подповерхностными структурами выявили следующие особенности. После скольжения со скоростью 10 и 20 м/с формируются относительно тонкие механически перемешанные трибослои толщиной 3–4 мкм (рис. 2, а, область 1), под которыми наблюдается сильная деформация зерен WC (рис. 2, а, область 2). Состав слоев: 45,63 % W; 25,97 % Fe; 2,94 % Mn; 18,52 % O; 1,94 % V; 2,23 % Cr (ат.). Зерна WC частично окислены и имеют участки с темно-серым контрастом. Увеличение скорости скольжения до 30 и 37 м/с приводит к образованию на изношенных поверхностях обоих композитов толстых трибослоев толщиной 10–15 мкм (рис. 2, б, область 3). Эти слои состоят из мелких частиц WC и Fe, сцементированных FeWO_4 (12,74 % W; 9,45 % Fe; 2,06 % Mn; 68,82 % O; 4,76 % V; 2,17 % Cr), и не имеют такой резкой и четкой границы как трибослои, формирующиеся при меньших скоростях скольжения.

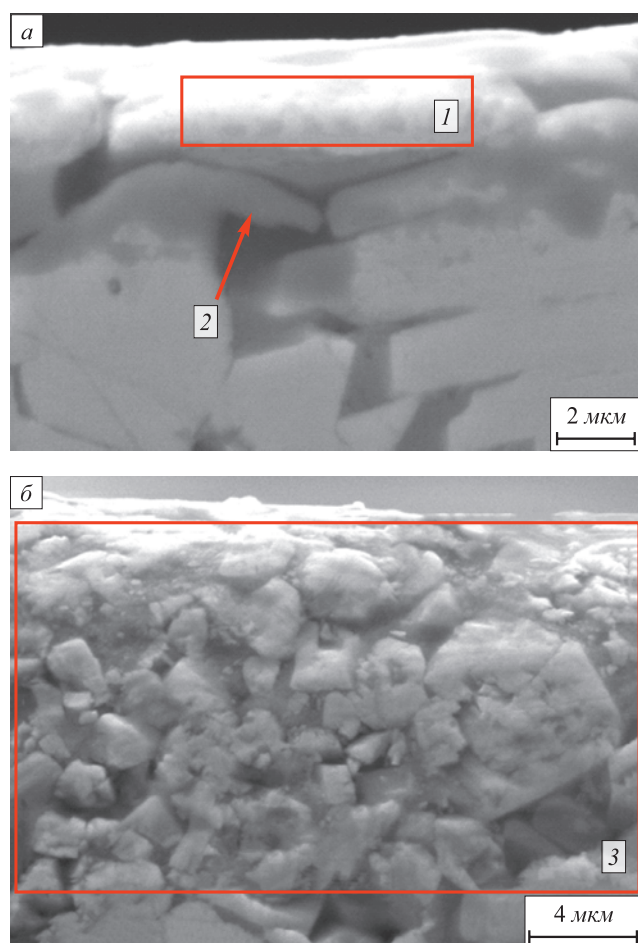


Рис. 2. Изображения РЭМ приповерхностных областей WC – 80Г4 после скольжения по стали после трения при скорости скольжения 20 (а) и 37 м/с (б)

Fig. 2. SEM images of WC – 80G4 near-surface areas after sliding on steel after friction at a sliding speed of 20 m/s (a) and 37 m/s (b)

Кривые нагрузка – глубина наноиндентирования (рис. 3) получены для определения деформационного поведения и сопротивления разрушению областей, покрытых слоем переноса, и областей, свободных от этого слоя (где $P_{\max}$ – максимальная приложенная нагрузка; h_{t1} , h_{t2} – остаточные глубины отпечатков после снятия нагрузки для 1 и 2 измерения соответственно; $h_{1\max}$, $h_{2\max}$ – максимальная глубина проникновения ин-

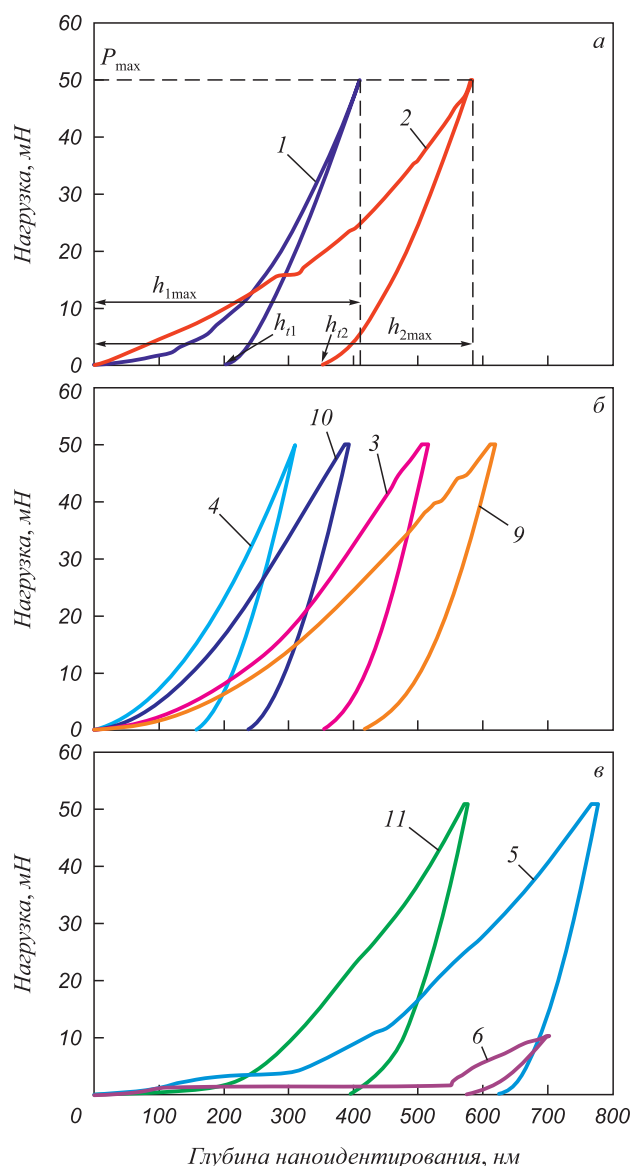


Рис. 3. Кривые нагрузка – глубина наноиндентирования, полученные при наноиндентировании поверхностей композитов WC – (Fe – Mn – C) (цифры над кривыми соответствуют номерам измерений из табл. 2)
а – полированные поверхности композита до трения;
б и в – изношенная поверхность после скольжения со скоростью 10 и 37 м/с

Fig. 3. Curves of load – nanoindentation depth obtained during nanoindentation of the surface of WC – (Fe – Mn – C) composites (the numbers above the curves correspond to the measurement numbers from Table 2):

а – polished surfaces of the composite before friction;
б и в – worn surface after sliding at a speed of 10 and 37 m/s

дентора в 1 и 2 измерении соответственно). Все кривые наноиндентирования демонстрировали два типичных типа поведения. Первый тип поведения характеризуется наличием одного или нескольких плато и изгибов на участке нагрузки кривой (рис. 3, а, изм. 2; рис. 3, б, изм. 9; рис. 3, в, изм. 5 и 6). Второй тип поведения характеризуется отсутствием таких плато или изгибов (рис. 3, а, изм. 1; рис. 3, б, изм. 3, 4, 10).

Влияние структуры поверхности проявлялось на максимальной глубине проникновения индентора в материал $h_{1\max}$ и $h_{2\max}$ (рис. 3, а), а после снятия нагрузки при наноиндентировании – на остаточной глубине отпечатков h_{t1} и h_{t2} (рис. 3, а).

В табл. 2 приведены значения эффективного модуля Юнга (E), нанотвердости (H), величина отношения E/H . Как известно [18, 19], отношение E/H характеризует сопротивление структуры разрушению при вдавливании и прогнозирует увеличение сопротивления разрушению при вдавливании с увеличением отношения E/H .

В исходном состоянии композиты характеризуются наличием областей с относительно низким и относительно высоким эффективным модулем Юнга и нанотвердостью (табл. 2). Примерами служат измерение 2 ($E = 140$ ГПа, $H = 9,4$ ГПа) и измерение 7 ($E = 335$ ГПа, $H = 27,9$ ГПа). При индентировании исходных композитов индентор, как правило, попадает не только в карбидное зерно, но и частично в прослойки стальной связки. Соответственно, измерение 1 (рис. 3, а) характеризует преимущественно зерна WC, а измерение 2 с плато на кривой нагрузки – преимущественно плас-

тичную стальную связку. Скольжение со скоростью 10 м/с приводит к повышению эффективного модуля Юнга и нанотвердости в белой области на поверхности трения WC – 80Г4 ($E = 523$ ГПа, $H = 32,9$ ГПа). Индентирование белой области на поверхности трения WC – 80Г20 не показало такого прироста нанотвердости и эффективного модуля Юнга.

Серая область на поверхности трения WC – 80Г4 и WC – 80Г20 характеризуется сравнительно низкими нанотвердостью и эффективным модулем Юнга, но повышенным сопротивлением разрушению при вдавливании, судя по величине отношения $E/H = 23 \div 24$ (табл. 2, изм. 3 и 9). У трибослоя, сформировавшегося на поверхности WC – 80Г4 после скольжения при скорости 37 м/с, наблюдаются самые низкие нанотвердость и эффективный модуль Юнга, этот слой характеризуется повышенным сопротивлением разрушению при вдавливании ($E/H \sim 37$) (табл. 2, изм. 5). Соответственно, в таком трибослое наблюдаются максимальная глубина проникновения индентора и максимальная остаточная глубина отпечатков после снятия нагрузки (рис. 3, в, изм. 5). С уменьшением нагрузки на индентор с 50 до 10 мН нанотвердость и эффективный модуль Юнга еще больше уменьшаются (рис. 3, в, изм. 6; табл. 2, изм. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты работы наглядно показывают, что коэффициент трения уменьшается с увеличением скорости скольжения и, соответственно, температуры

Т а б л и ц а 2

Значения нанотвердости, эффективного модуля Юнга и соотношения E/H после наноиндентирования поверхностей исходных композитов WC – 80Г4 и WC – 80Г20 и изношенных поверхностей этих композитов

Table 2. Values of nanohardness, effective Young's modulus and E/H ratio after nanoindentation of the surfaces of initial WC – 80G4 and WC – 80G20 composites and the worn surfaces of these composites

Измерение	Скорость, м/с	P , мН	H , МПа	E , ГПа	E/H	Примечание
WC – 80Г4						
1	исх	50	21 950	228	10,4	WC + сталь
2	исх	50	9462	140	14,7	Сталь
3	10	50	10 584	251	23,7	Серая область
4	10	50	32 868	523	15,9	Белая область
5	37	50	4428	161	36,6	Трибослой
6	37	10	1066	39	35,5	Трибослой
WC – 80Г20						
7	исх	50	27 883	335	12,0	WC + сталь
8	исх	50	23 127	331	14,3	WC + сталь
9	10	50	7670	175	22,7	Серая область
10	10	50	19 717	335	17,0	Белая область
11	37	50	8269	221	26,6	Трибослой

фрикционного контакта (табл. 1). С другой стороны, в процессе высокоскоростного скольжения композитов WC – (Fe – Mn – C) по диску из быстрорежущей стали образуется вольфрамат железа (табл. 1), который может служить высокотемпературной смазкой и, следовательно, уменьшать трение между поверхностью пальца и диска. При скольжении композитов WC – (Fe – Mn – C) со скоростью 30 и 37 м/с контактным давлением 5 МПа по стальному контртелу удалось создать трибологический слой переноса, состоящий из мелких фрагментов зерен WC и богатых железом частиц, сцементированных с механохимически образованным FeWO_4 (рис. 1, б; рис. 2, б). Такой композитный слой может воспринимать динамические нагрузки, снижая трение (табл. 1) и образуя защиту нижележащих зерен композита от деформации и разрушения, способствуя повышенной толерантности структуры изношенной поверхности к возникающим при трении дефектам. Формирование эффективного защитного слоя при более низких скоростях (более низких температурах) маловероятно, поэтому на изношенных поверхностях обоих композитов формируются трещины (рис. 1, а) и сильно деформируются зерна WC (рис. 2, а). Качественных различий между изношенными поверхностями на композитах WC – 80Г4 и WC – 80Г20, полученных при одной и той же скорости скольжения, не наблюдалось, несмотря на разницу в скорости изнашивания, которая фактически возрастала с ростом скорости скольжения (табл. 1). Таким образом, основным фактором, который определяет морфологию изношенной поверхности, является скорость скольжения.

Принято считать, что появление плато и изгибов на диаграммах нагрузка – разгрузка при наноиндентировании (в литературе они имеют термин “*pop-in event*” [17]) свидетельствует о микропластичности в металлах, полупроводниках, керамиках, а также в тонких твердых пленках [17]. Известно также, что “*pop-in event*” могут возникать из-за плохой адгезии и отслоения между трибослоем и нижележащим материалом основы [14].

Исходя из низких значений E и H и, одновременно, высоких значений E/H трибослоев, формирующихся при скоростях скольжения 30 и 37 м/с, “*pop-in events*”, проявляющиеся при наноиндентировании (рис. 3, в, изм. 5 и б), могут свидетельствовать о пластической деформации трибослоев. Тот факт, что образцы WC – 80Г4, испытанные при скорости 10 м/с, не обнаруживают таких особенностей (в виде “*pop-in events*”) (рис. 3, б, изм. 10), можно интерпретировать в пользу относительно бездефектной и однородной структуры слоя переноса, который, вероятно, формируется в условиях стационарного скольжения.

В случае WC – 80Г20 слои имеют с подложкой гораздо более дефектную границу, что обуславливает плохую адгезию и приводит к формированию плато и всплески на кривой нагружения при индентировании (рис. 3, б, изм. 9). По этой же причине белые области

агломератов фрагментированных зерен WC имеют на поверхности WC – 80Г4 гораздо более высокие нанотвердость и эффективный модуль Юнга по сравнению с WC – 80Г20 (табл. 2, изм. 4 и 10). По всей видимости, менее податливая к нагрузке в условиях высокоскоростного трения подложка WC – 80Г4 является причиной аккумуляции в формирующемся трибослое высокой плотности деформационно-индуцированных дефектов, определяющей его высокие значения нанотвердости и эффективного модуля Юнга.

Таким образом, при относительно малых скоростях начинаются процессы пластической деформации и хрупкого разрушения зерен карбида вольфрама, которые приводят к перераспределению структурных компонентов композита и к формированию скоплений фрагментов зерен WC без связующей фазы, что охрупчивает и одновременно упрочняет приповерхностные области. По мере развития пластической деформации и разогрева приповерхностной области в процесс фрагментации включается все большее количество материала, в результате возникает мягкий, низкомодульный, гетерофазный композиционный слой толщиной 15 – 20 мкм (рис. 2, б). В этом слое фрагменты разрушившегося при износе материала цементируются трибохимически синтезируемым сложным оксидом FeWO_4 , способным служить твердой смазкой за счет наличия кристаллографических плоскостей легкого скольжения [6, 12], что обеспечивает снижение коэффициента трения (табл. 1) и высокое сопротивление разрушению при вдавливании (табл. 2, изм. 5, 6, 11). В условиях сильного разогрева и интенсивной пластической деформации поверхности структурно-фазовое состояние подложки материала, на которой формируется этот трибослой, оказывается очень важным.

Выводы

Установлено, что в процессе трения композитов WC – (Fe – Mn – C) по стальному контртелу при контактом давлении 5 МПа и скоростях скольжения в диапазоне от 10 до 37 м/с на поверхности трения формируется вольфрамат железа FeWO_4 , количество которого растет с увеличением скорости скольжения в WC – 80Г4 с 10 до 16 %, а в WC – 80Г20 с 4 до 10 %, что является одной из причин снижения коэффициента трения.

Показано, что скорость скольжения влияет на формирование толщины и структуры трибослоев. При скоростях скольжения 10 и 20 м/с формируются мелкодисперсные механически перемешанные трибослои толщиной 3 – 4 мкм. С увеличением скорости скольжения до 30 – 37 м/с толщина трибослоев достигает 10 – 15 мкм, а структура состоит из окисленных фрагментов композитов WC – (Fe – Mn – C) и сложного оксида FeWO_4 и не имеет резкой границы как трибослои, формирующиеся при меньших скоростях скольжения.

Наибольшие нанотвердость (~33 ГПа) и эффективный модуль Юнга (~523 ГПа) достигнуты в трибослое WC – 80Г4 после трения со скоростью 10 м/с в случае внедрения наноиндентора в агломераты фрагментированных зерен WC. Результаты наноиндентирования показали очевидный эффект трибохимически-индуцированного размягчения в формирующемся трибослое

после высокоскоростного скольжения при скорости 37 м/с. Такой слой имеет композитную микроструктуру, состоящую из фрагментированных компонентов композита, сцементированных *in-situ* трибохимически образованным FeWO_4 и (помимо антифрикционных свойств) обладает повышенным сопротивлением разрушению при индентировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Kumar R., Antonov M. Self-lubricating materials for extreme temperature tribo-applications // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 44. Part 6. P. 4583–4589. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.824>
2. Zhai W., Bai L., Zhou R., Fan X., Kang G., Liu Y., Zhou K. Recent progress on wear-resistant materials: Designs, properties, and applications // *Advanced Science*. 2021. Vol. 8. No. 11. Article 2003739. <https://doi.org/10.1002/adv.202003739>
3. Torres H., Ripoll M.R., Prakash B. Tribological behaviour of self-lubricating materials at high temperatures // *International Materials Reviews*. 2018. Vol. 63. No. 5. P. 309–340. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1410944>
4. Zhu S., Cheng J., Qiao Z., Yang J. High temperature solid-lubricating materials: A review // *Tribology International*. 2019. Vol. 133. P. 206–223. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.037>
5. Kumar R., Hussainova I., Rahmani R., Antonov M. Solid lubrication at high-temperatures – A review // *Materials*. 2022. Vol. 15. No. 5. Article 1695. <https://doi.org/10.3390/ma15051695>
6. Voevodin A.A., Muratore C., Aouadi S.M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 257. P. 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.046>
7. Kübarsepp J., Juhani K. Cermets with Fe-alloy binder: A review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020. Vol. 92. Article 105290. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2020.105290>
8. Zhang X., Yang F., Zeng C., Ma W., Guo Z. Fabrication and properties of TiC-high manganese steel cermet processed by 3D gel printing // *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. No. 25. P. 19709–19722. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06563-0>
9. Li G., Jia J., Lyu Y., Zhao J., Lu J., Li Y., Luo F. Effect of Mo addition mode on the microstructure and mechanical properties of TiC–high Mn steel cermets Effect of Mo addition mode on the microstructure and mechanical properties of TiC–high Mn steel cermets // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. No. 5. P. 5745–5752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.023>
10. Savchenko N.L., Gnyusov S.F., Kul'kov S.N. Structures formed during the friction of a metal-ceramic composite on steel under high-velocity sliding conditions // *Technical Physics Letters*. 2009. Vol. 35. P. 107–110. <https://doi.org/10.1134/S1063785009020035>
11. Savchenko N.L., Gnyusov S.F., Kul'kov S.N. Features of high-speed wear of WC-steel 11G13 material in contact with cast tool steel // *Journal of Friction and Wear*. 2009. Vol. 30. No. 1. P. 46–52. <https://doi.org/10.3103/S1068366609010085>
12. Savchenko N., Sevostyanova I., Tarasov S. Self-lubricating effect of FeWO_4 tribologically synthesized from WC-(Fe-Mn-C) composite during high-speed sliding against a HSS disk // *Lubricants*. 2022. Vol. 10. No. 5. Article 86. <https://doi.org/10.3390/lubricants10050086>
13. Gadge M., Chinchani S. Characterization of pre-and/or post-treated PVD-AlTiN coating: Nanohardness, modulus of indentation and percent elastic portion of the nanoindentation // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. No. 17. P. 8386–8392. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.439>
14. He J., Cao Y., Li Z., Wang Y. Study of tribological properties of polymer derived ZrB_2 -SiC ceramics // *Ceramics International*. 2018.
1. Kumar R., Antonov M. Self-lubricating materials for extreme temperature tribo-applications. *Materials Today: Proceedings*. 2021, vol. 44, part 6, pp. 4583–4589. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.824>
2. Zhai W., Bai L., Zhou R., Fan X., Kang G., Liu Y., Zhou K. Recent progress on wear-resistant materials: Designs, properties, and applications. *Advanced Science*. 2021, vol. 8, no. 11, article 2003739. <https://doi.org/10.1002/adv.202003739>
3. Torres H., Ripoll M.R., Prakash B. Tribological behaviour of self-lubricating materials at high temperatures. *International Materials Reviews*. 2018, vol. 63, no. 5, pp. 309–340. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1410944>
4. Zhu S., Cheng J., Qiao Z., Yang J. High temperature solid-lubricating materials: A review. *Tribology International*. 2019, vol. 133, pp. 206–223. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.037>
5. Kumar R., Hussainova I., Rahmani R., Antonov M. Solid lubrication at high-temperatures – A review. *Materials*. 2022, vol. 15, no. 5, article 1695. <https://doi.org/10.3390/ma15051695>
6. Voevodin A.A., Muratore C., Aouadi S.M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review. *Surface and Coatings Technology*. 2014, vol. 257, pp. 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.046>
7. Kübarsepp J., Juhani K. Cermets with Fe-alloy binder: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020, vol. 92, article 105290. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2020.105290>
8. Zhang X., Yang F., Zeng C., Ma W., Guo Z. Fabrication and properties of TiC-high manganese steel cermet processed by 3D gel printing. *Journal of Materials Science*. 2021, vol. 56, no. 25, pp. 19709–19722. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06563-0>
9. Li G., Jia J., Lyu Y., Zhao J., Lu J., Li Y., Luo F. Effect of Mo addition mode on the microstructure and mechanical properties of TiC–high Mn steel cermets Effect of Mo addition mode on the microstructure and mechanical properties of TiC–high Mn steel cermets. *Ceramics International*. 2020, vol. 46, no. 5, pp. 5745–5752. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.023>
10. Savchenko N.L., Gnyusov S.F., Kul'kov S.N. Structures formed during the friction of a metal-ceramic composite on steel under high-velocity sliding conditions. *Technical Physics Letters*. 2009, vol. 35, pp. 107–110. <https://doi.org/10.1134/S1063785009020035>
11. Savchenko N.L., Gnyusov S.F., Kul'kov S.N. Features of high-speed wear of WC-steel 11G13 material in contact with cast tool steel. *Journal of Friction and Wear*. 2009, vol. 30, no. 1, pp. 46–52. <https://doi.org/10.3103/S1068366609010085>
12. Savchenko N., Sevostyanova I., Tarasov S. Self-lubricating effect of FeWO_4 tribologically synthesized from WC-(Fe-Mn-C) composite during high-speed sliding against a HSS disk. *Lubricants*. 2022, vol. 10, no. 5, article 86. <https://doi.org/10.3390/lubricants10050086>
13. Gadge M., Chinchani S. Characterization of pre-and/or post-treated PVD-AlTiN coating: Nanohardness, modulus of indentation and percent elastic portion of the nanoindentation. *Materials Today: Proceedings*. 2021, vol. 46, no. 17, pp. 8386–8392. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.439>
14. He J., Cao Y., Li Z., Wang Y. Study of tribological properties of polymer derived ZrB_2 -SiC ceramics. *Ceramics International*. 2018,

- Vol. 44. No. 13. P. 15627–15630.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.231>
15. Tai P., Pang L., Shen T., Wang Z., Jin P., Huang S., Chang H., Wei K., Cui M., Sun J., Chai J. Microstructure evolution and nano-hardness of nanostructured TiAlN coating under N⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 441. Article 128494. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128494>
 16. Tian Z., Zheng L., Wang J., Wang J. Capacity and mechanisms of plastic deformation in β -Lu₂Si₂O₇. *Scripta Materialia*. 2017. Vol. 131. P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.12.023>
 17. Maharaj D., Bhushan B. Friction, wear and mechanical behavior of nano-objects on the nanoscale // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015. Vol. 95. P. 1–43. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.07.001>
 18. Ni W., Cheng Y.-T., Lukitsch M.J., Weiner A.M., Lev L.C., Grummon D.S. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85. No. 18. P. 4028–4030. <https://doi.org/10.1063/1.1811377>
 19. Dusza J., Csanádi T., Medved D., Sedlak R., Vojtko M., Ivor M., Ünsal H., Tatarko P., Tatarková M., Šajgalík P. Nanoindentation and tribology of a (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti)C high-entropy carbide // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. No. 11. P. 5417–5426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.002>
 20. Севостьянова И.Н., Саблина Т.Ю., Федоров Д.В., Голуб А.В., Кульков С.Н. Исследование фазового состава и его влияние на механические свойства карбидосталей WC-(Fe-Mn-C) // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2020. Т. 22. № 2. С. 76–88. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.2-76-88>
- vol. 44, no. 13, pp. 15627–15630.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.231>
15. Tai P., Pang L., Shen T., Wang Z., Jin P., Huang S., Chang H., Wei K., Cui M., Sun J., Chai J. Microstructure evolution and nano-hardness of nanostructured TiAlN coating under N⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2022, vol. 441, article 128494. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128494>
 16. Tian Z., Zheng L., Wang J., Wang J. Capacity and mechanisms of plastic deformation in β -Lu₂Si₂O₇. *Scripta Materialia*. 2017, vol. 131, pp. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.12.023>
 17. Maharaj D., Bhushan B. Friction, wear and mechanical behavior of nano-objects on the nanoscale. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015, vol. 95, pp. 1–43. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.07.001>
 18. Ni W., Cheng Y.-T., Lukitsch M.J., Weiner A.M., Lev L.C., Grummon D.S. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings. *Applied Physics Letters*. 2004, vol. 85, no. 18, pp. 4028–4030. <https://doi.org/10.1063/1.1811377>
 19. Dusza J., Csanádi T., Medved D., Sedlak R., Vojtko M., Ivor M., Ünsal H., Tatarko P., Tatarková M., Šajgalík P. Nanoindentation and tribology of a (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti)C high-entropy carbide. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021, vol. 41, no. 11, pp. 5417–5426. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.002>
 20. Sevost'yanova I.N., Sablina T.Yu., Fedorov D.V., Golub A.V., Kul'kov S.N. Study of the phase composition and its effect on the mechanical properties of WC-(Fe-Mn-C) carbide steels. *Obrabotka Metallov (Metal Working and Material Science)*. 2020, vol. 22, no. 2, pp. 76–88. (In Russ.). <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2020-22.2-76-88>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Николай Леонидович Савченко, д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории контроля качества материалов и конструкций, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
ORCID: 0000-0001-8254-5853
E-mail: savnick@ispms.ru

Nikolai L. Savchenko, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory for Quality Control of Materials and Structures, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0001-8254-5853
E-mail: savnick@ispms.ru

Ирина Николаевна Севостьянова, к.т.н., научный сотрудник лаборатории физической мезомеханики и неразрушающих методов контроля, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
ORCID: 0000-0001-6706-6512
E-mail: sevir@ispms.ru

Irina N. Sevost'yanova, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Physical Mesomechanics and Non-Destructive Testing, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0001-6706-6512
E-mail: sevir@ispms.ru

Сергей Юльевич Тарасов, д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории физики упрочнения поверхности, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
ORCID: 0000-0003-0702-7639
E-mail: tsy@ispms.ru

Sergei Y. Tarasov, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Physics of Surface Hardening, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0003-0702-7639
E-mail: tsy@ispms.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Н. Л. Савченко – написание текста рукописи, получение и анализ данных, обзор публикаций по теме статьи, получение данных для анализа.

И. Н. Севостьянова – получение, анализ данных, доработка текста.

С. Ю. Тарасов – научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования.

N. L. Savchenko – writing the text, obtaining and analysis of the data, reviewing publications on the article topic.

I. N. Sevost'yanova – obtaining and analysis of the data, revision of the text.

S. Yu. Tarasov – scientific guidance, formation of the basic concept, goals and objectives of the study.

Поступила в редакцию 20.06.2022
 После доработки 29.06.2022
 Принята к публикации 29.06.2022

Received 20.06.2022
 Revised 29.06.2022
 Accepted 29.06.2022



Оригинальная статья

УДК 669.541.1

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-581-589

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2370>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКАХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Г. Адиллов, А. Д. Поволоцкий, В. Е. Рошин

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

Аннотация. В отвалах медеплавильных предприятий Российской Федерации накоплено свыше 110 млн т шлака и их количество продолжает увеличиваться. Экологические налоги и затраты на содержание отвалов требуют значительных расходов, что делает необходимым возможно более полную утилизацию этих отходов производства. В то же время в этих шлаках содержатся ценные элементы, в частности, железо, медь, цинк, селен, мышьяк и некоторые другие, извлечение которых может сделать утилизацию шлаков рентабельной. В работе приведены результаты термодинамического расчета поведения элементов медеплавильного шлака в смеси с углеродом при нагреве. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса ТЕРРА. Проанализировано влияние температуры процесса в интервале 600 – 1750 °С на восстановление железа, цинка и кремния при количестве в системе углерода, соответствующем стехиометрии реакций восстановления железа и превышающем стехиометрическое. Установлено, что при нагреве выше 650 °С в системе появляется металлическое железо, а его полное восстановление завершается при 1250 °С. Появление металлического цинка наблюдается в двух температурных интервалах: в первом наблюдается появление цинка с одновременным понижением концентрации оксида цинка, во втором – повышение концентрации металлического цинка при одновременном понижении концентрации сульфида цинка. При температуре выше 1650 °С в системе появляется кремний. В лабораторных условиях опробованы процессы твердофазного восстановления железа с улавливанием оксида цинка и разделением продуктов восстановления. Установлено, что в результате пирометаллургического разделения плавлением продуктов восстановления могут быть получены сплавы железа с углеродом (сталь и чугуны) и сплавы с повышенным содержанием кремния. Полученные результаты могут быть использованы при разработке теоретических и технологических основ переработки медеплавильных шлаков, которые существующими технологиями не перерабатываются.

Ключевые слова: шлак, переработка, пирометаллургия, восстановление, углерод, кислород, анион, катион

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 20-38-90109; Российского фонда фундаментальных исследований и Челябинской области № 20-48-740034.

Для цитирования: Адиллов Г., Поволоцкий А.Д., Рошин В.Е. Термодинамическое моделирование восстановления металлов в медеплавильных шлаках и экспериментальная проверка результатов // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 581–589.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>

Original article

THERMODYNAMIC MODELING OF METAL REDUCTION IN COPPER-SMELTING SLAGS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF ITS RESULTS

G. Adilov, A. D. Povolotskii, V. E. Roshchin

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

Abstract. Over 110 million tons of slag were accumulated in the dumps of the Russian copper-smelting enterprises, and their number is increasing. Environmental taxes and dumps maintenance costs are burdensome, which makes it necessary to make the most complete disposal of these production wastes. At the same time, these slags contain valuable elements, in particular, iron, copper, zinc, selenium, arsenic and some others, the extraction of which can make recycling profitable. The paper presents the results of a thermodynamic calculation of the behavior of copper-smelting slag elements in the mixture with carbon during heating. Modeling was performed using the TERRA software package. The influence of the process temperature in the range of 600 – 1750 °C on reduction of iron, zinc and silicon was analyzed at the amount of carbon in the system corresponding to the stoichiometry of iron reduction reactions and exceeding the stoichiometric one. It was established that when heated above 650 °C, metallic iron appears in the system, and its full reduction is completed at 1250 °C. The appearance of metallic zinc is observed in two temperature ranges: in the first, appearance of zinc is observed with a simultaneous decrease in concentration of zinc oxide; in the second, an increase in concentration of metallic zinc with a simultaneous decrease in concentration of zinc sulfide. At temperatures above 1650 °C, silicon appears in the system. Under laboratory

conditions, the processes of solid-phase reduction of iron with the capture of zinc oxide and separation of the reduction products were tested. It was established that as a result of pyrometallurgical separation by melting reduction products, iron-carbon alloys (steel and cast iron) and alloys with high silicon content can be obtained. The results of the work can be used in development of theoretical and technological foundations for the processing of copper smelting slags, which are not processed by existing technologies.

Keywords: slag, processing, pyrometallurgy, reduction, carbon, oxygen, anion, cation

Funding: The research was supported by the RFBR in the framework of scientific project No. 20-38-90109, as well as by the RFBR and the Chelyabinsk region in the framework of scientific project No. 20-48-740034.

For citation: Adilov G., Povolotskii A.D., Roshchin V.E. Thermodynamic modeling of metal reduction in copper-smelting slags and experimental verification of its results. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 581–589. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях черной и цветной металлургии образуется большое количество техногенных отходов, в том числе шлаков, которые складываются в отвалах. Одним из таких шлаков является медеплавильный, образующийся при выплавке сульфидного штейна в процессах производства меди. Согласно оценкам на каждую тонну выплавляемой меди образуется 2,2 т шлака [1]. По срокам хранения шлаки подразделяют на свежие, лежалые и старые лежалые [2, 3]. В медеплавильных шлаках содержится 35–45 % железа, около 0,4–0,5 % меди, примерно 3,5 % цинка и 1,5 % серы при некотором количестве золота (примерно 1,3 г/т), серебра (примерно 11 г/т) и редкоземельных металлов, а старые лежалые шлаки характеризуются еще более высоким (до 2 %) содержанием меди [4]. В связи с этим медеплавильные шлаки являются ценным вторичным ресурсом для переработки с целью извлечения полезных компонентов и последующей утилизации вторичных шлаков. Однако более 80 % медеплавильного шлака не утилизируется, а хранится в отвалах. Это позволяет считать его не только ценным, но и потенциально опасным материалом: при хранении в отвалах с точки зрения экологии он является источником загрязнения почвы и водоемов тяжелыми элементами. По количеству объемов хранящегося медеплавильного шлака Россия занимает четвертое место в мире после Китая, Японии и Чили [5]. Основная часть «медного пояса» России находится в Уральском регионе, где накоплено свыше 110 млн т шлаков.

Поиски рациональных схем переработки и утилизации медеплавильных шлаков продолжаются в течение длительного времени, однако рациональная технология их переработки до сих пор не найдена. С целью утилизации шлак в ограниченных объемах используют как наполнитель бетона при получении строительных изделий. Однако использование шлака в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в нем тяжелых металлов (приводит к расслоению бетона).

С целью извлечения из шлаков редкоземельных и благородных металлов применяют гидрометаллургический [6] и биогидрометаллургический [7, 8] ме-

тоды. Однако они не позволяют не только извлечь все полезные компоненты из шлака, но и утилизировать оксидную часть шлакового остатка. Кроме того, гидрометаллургический и биогидрометаллургический методы являются малопроизводительными и не позволяют ликвидировать шлаковые отвалы. Для извлечения из медеплавильных шлаков кобальта и некоторых других цветных металлов используют восстановительно-серо-водородную плавку [9–15].

С учетом количества содержащихся в шлаке металлов самую высокую стоимость имеет железо, а на втором месте – цинк. Поэтому извлечение именно этих элементов представляет наибольший экономический интерес. Для их извлечения некоторое количество медеплавильных шлаков может быть использовано в агломерате для доменной плавки. Однако тяжелые цветные металлы, в том числе медь, являются вредными неудаляемыми примесями в черной металлургии, существенно ухудшающими механические свойства стали машиностроительного назначения. Поэтому медьсодержащие отходы нежелательно использовать на металлургических заводах в существующих в настоящее время технологических процессах.

С учетом изложенных обстоятельств рациональной схемой могла бы быть комплексная технология переработки медеплавильных шлаков, включающая биогидрометаллургическое и гидрометаллургическое извлечение благородных и редкоземельных металлов с последующим извлечением из отходов гидрометаллургической переработки цинка и железа специально разработанными пирометаллургическими методами [16–18] с получением востребованных сплавов на основе железа и утилизацией вторичных шлаков путем производства востребованных оксидных материалов.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование и экспериментальное подтверждение возможности получения из отвальных шлаков медеплавильного предприятия цинка и сплавов железа с углеродом или сплавов на основе железа с высоким содержанием кремния.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Термодинамическое моделирование провели с использованием программного комплекса ТЕРРА [16–21].

В качестве исходного состава оксидного материала при термодинамическом расчете приняли состав отвального шлака Карабашского медеплавильного комбината, основными железосодержащими минеральными фазами которого являются магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, фаялит $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, пироксен $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$. В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе задавали исходя из стехиометрии реакций восстановления железа. Химический состав исходного шлака приведен в табл. 1.

Состав оксидного раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора. В качестве составляющих раствора оксидной фазы принимали как индивидуальные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MgO , CaO), так и ассоциаты (Fe_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , CaSiO_3 , $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Сера в шлаке может присутствовать в виде сульфидов CaS и MnS , которые также были включены в состав исходной оксидной фазы. Для металлической фазы приняли следующие основные составляющие: Fe , C , Si , FeS , Fe_3C . В качестве постоянного параметра системы приняли общее давление 0,1 МПа (1 атм.). Для выполнения расчетов в базу данных термодинамических констант веществ программы ТЕРРА были введены недостающие данные для фаялита. В расчете использованы следующие данные: $\Delta_f H_{298}^\circ = -118,432$ кДж; $S_{298}^\circ = 349,23$ Дж/(моль·К); $C_p^\circ = 176,0 - 8,808 \cdot 10^{-3} - 2,471 T^{-2} \cdot 10^5 - 3,889 T^{-2} \cdot 10^{-5}$ в интервале температуры 25 – 1187 °С [22, 23]. Расчет провели с шагом 50 °С до температуры 1750 °С. После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров состояния равновесия (давление, температура) программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, о которых есть сведения в базе данных. Далее программа методом итерационных расчетов определяет вещества и их количество, сумма энтропии которых при заданных термодинамических параметрах обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы. Особенностью этой методики моделирования является то, что она не оперирует уравнениями химических реакций. Исходной информацией являются химические формулы и количество веществ. При моделировании исходный состав задается точно, а какой продукт получится и сколько – заранее предсказать нельзя.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Основываясь на полученных результатах термодинамического расчета, в лабораторных условиях были проведены эксперименты по вельцеванию цинка (восстановлению цинка в твердой фазе и улавливанию в виде оксида окислившегося в газовой фазе цинка) и твердофазному восстановлению железа с последующим пирометаллургическим разделением продуктов восстановления и получением стали, чугуна и сплава с повышенным содержанием кремния. Эксперименты по вельцеванию цинка проводили в лабораторной дуговой электропечи, в качестве осадителя оксида цинка использовали графитовый электрод. Температура ванны во время вельцевания цинка была примерно 1600 °С. В качестве шихты в этом эксперименте использовали окатыши на основе медеплавильного шлака с добавками угля и связующего. В результате получали цинк, осажденный на электроде, сплав железа с углеродом и шлак в ванне печи. Эксперименты по твердофазному восстановлению железа проводили в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана) при температуре 980 °С и выдержке 1 ч. В качестве шихты использовали механическую смесь медеплавильного шлака и угля. После твердофазного восстановления железа в медеплавильных шлаках были проведены эксперименты по пирометаллургическому разделению продуктов восстановления. Для разделения продукты твердофазного восстановления плавляли в печи сопротивления с использованием корундового тигля или в индукционной печи с графитовым тиглем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При расходе углерода в количестве, соответствующем стехиометрии реакций восстановления железа, в системе в интервале температур 600 – 1300 °С существуют следующие элементы и соединения: C , CO , CO_2 , Al_2O_3 , Zn , ZnO , ZnS , FeS , Cu , Cu_2S , Fe , MgSiO_3 , CaS , CaSiO_3 , SiO_2 (рис. 1, а, б).

Возможность появления цинка в газовой фазе системы наблюдается в двух температурных интервалах. В первом температурном интервале (750 – 810 °С) цинк появляется за счет восстановления его углеродом из оксида цинка. Во втором температурном интервале

Таблица 1

Химический состав исходного шлака

Table 1. Chemical composition of the initial slag

Элемент	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
Содержание, % (по массе)	34,1	0,9	1,6	11,6	1,1	1,9	43,6	0,7	3,2	1,3
Содержание, % (ат.)	59,7	1,1	1,6	11,6	0,9	1,4	21,8	0,3	1,4	0,2

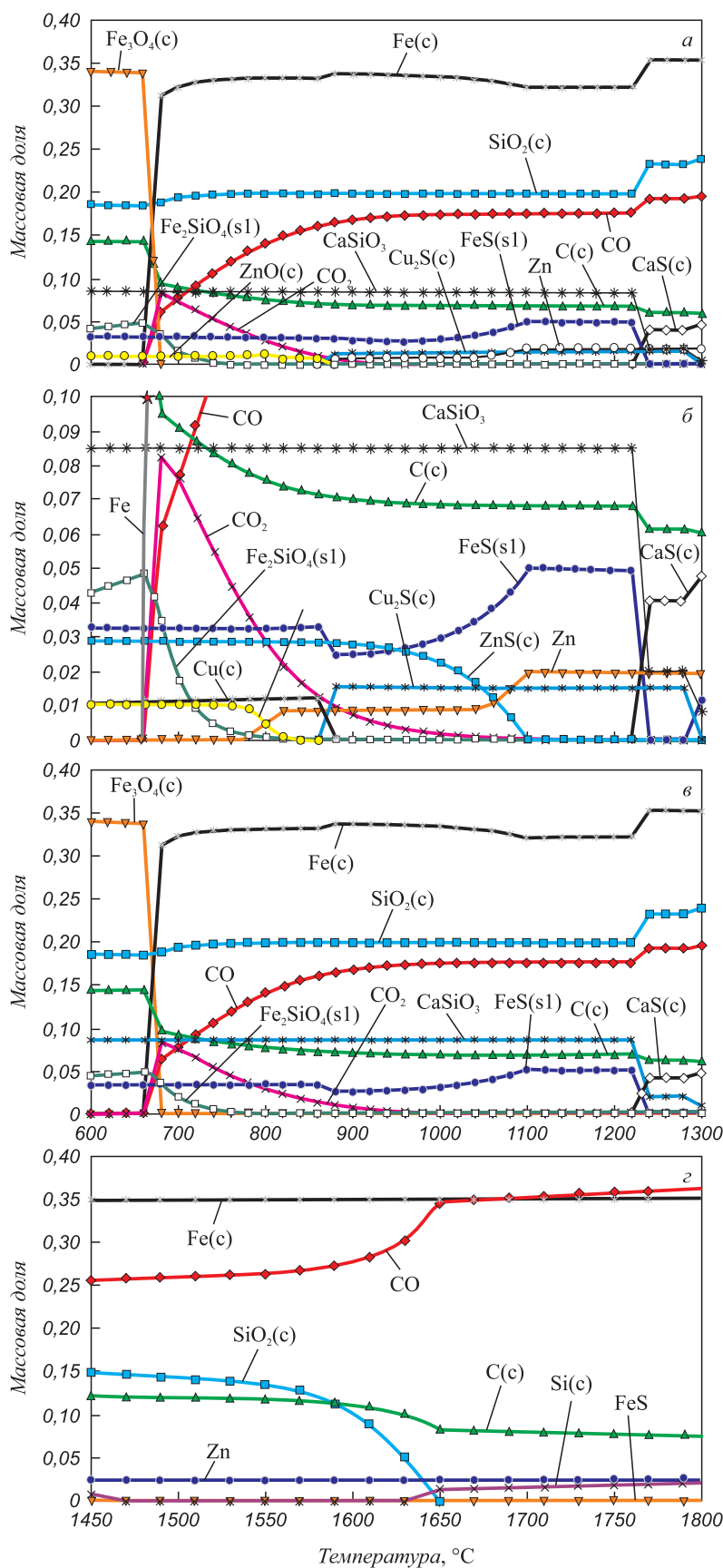


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета при количестве углерода в системе согласно стехиометрии реакций восстановления железа (а, б) и в системе с высоким содержанием углерода (в, г)

Fig. 1. Results of thermodynamic calculation for the amount of carbon in the system according to the stoichiometry of iron reduction reactions (a, б) and in the system with a high carbon content (в, г)

(1020 – 1100 °С) количество цинка в газовой фазе увеличивается при уменьшении концентрации сульфида цинка и повышении концентрации сульфидов железа и меди (рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что в этом температурном интервале сульфиды железа и меди являются более устойчивыми по сравнению с сульфидом цинка. Повышение температуры до 1230 °С в системе приводит к появлению в системе более устойчивого при высокой температуре сульфида кальция при одновременном уменьшении количества сульфида железа и, соответственно, увеличении количества металлического железа.

Возможность появления металлического железа в термодинамической системе наблюдается в трех температурных интервалах: в интервале 650 – 670 °С железо появляется при снижении концентрации магнетита (рис. 1, а, в); в интервале 660 – 850 °С наблюдается понижение концентрации фаялита с одновременным ростом доли металлического железа (рис. 1, а – в); в интервале 1220 – 1250 °С повышение концентрации металлического железа наблюдается с увеличением концентрации сульфида кальция и оксида кремния с одновременным понижением концентрации сульфида железа (рис. 1, а, в).

При повышенном относительно стехиометрии реакций восстановления железа содержании углерода и росте температуры выше 1600 °С в системе происходит интенсивное восстановление кремния. Так как при этом в конденсированном состоянии в системе присутствуют железо, углерод и кремний, то это должно вести к образованию сплава железо – углерод – кремний.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И УЛАВЛИВАНИЯ ОКСИДА ЦИНКА

Температуру при восстановлении цинка в ванне дуговой печи вследствие влияния дуги измеряли лишь перед

сливом и в среднем она составляла примерно 1600 °С. В результате плавления получали три продукта:

- шлак, аналогичный получаемому индукционной плавкой продуктов твердофазного восстановления;
- оксид цинка, осажденный на электроде (рис. 2);
- слиток металла.

Оксид цинка осаждается на электроде в виде сыпучего порошка грязно-белого цвета. По химическому составу конденсат состоит в основном из оксида цинка, однако содержит серу, соединения железа и кремния:

Содержание элемента, % (ат.)					
	O	Si	S	Fe	Zn
Спектр 1	50,2	0,6	0,1	0,3	48,6
Спектр 2	54,5	9,2	0,1	0,3	35,7

РЕЗУЛЬТАТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Восстановительный обжиг медеплавильного шлака проводили в герметизированной печи Таммана. Температуру восстановления в смеси порошков шлака и угля выбирали на 30 – 60 °С ниже температуры начала плавления шлака (примерно 1050 °С). После выдержки в печи Таммана при температуре 980 °С в течение 1 ч появились корольки железа размером 5 – 20 мкм с примесью меди, но чистые по содержанию серы (рис. 3, табл. 2). В результате восстановления при этой температуре в оксидной фазе исчез магнетит, но оксидное железо сохранилось в фаялите.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Полученные в корундовом тигле слитки металла близки по химическому составу к стали, однако содержат около 1 % (ат.) серы (рис. 4, а, табл. 2). Возможно, чистые по сере корольки металла, образовавшиеся

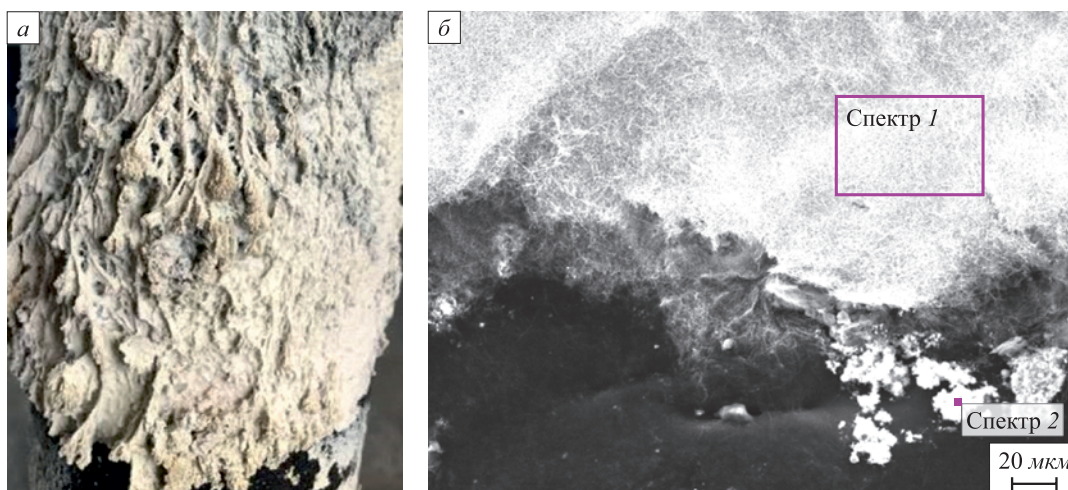


Рис. 2. Вид конденсата оксида цинка на электроде (а) и под электронным микроскопом (б)

Fig. 2. View of zinc oxide condensate on the electrode (а) and under the electron microscope (б)

Таблица 2

Состав фаз после восстановления при температуре 980 °С

Table 2. Composition of the phases after reduction at 980 °C

Спектр	Содержание, % (ат.)									Фаза
	O	Mg	Al	Si	Ca	S	Fe	Cu	Zn	
1	0	0,1	0,3	0,4	0,1	0	96,9	2,0	0,1	металл
2	59,0	0,2	4,5	22,5	4,7	0,30	7,5	0	1,3	шлак
3	54,0	2,1	0,1	15,9	0,4	0	25,4	0	2,0	фаялит

в процессе твердофазного восстановления, при плавлении вобрала в себя серу из остаточного шлака и золы угля. В результате плавления в индукционной печи получили чугуны и сплав с повышенным содержанием кремния (рис. 4, б, в). Для получения чугуна продукты металлизации расплавили и после непродолжительной выдержки в тигле сливали в изложницу. Полученный таким образом металлический слиток имел белый цвет в изломе и хрупко разрушался под молотом. По химическому составу и микроструктуре сплав сопоставим с чугуном (рис. 4, б). Для получения сплава с повышенным содержанием кремния продолжительность выдержки расплава в графитовом тигле увеличили до 10 – 15 мин. Полученный в результате разделения металлический слиток имел серый цвет в изломе и относительно легко раскалывался молотом. По химическому составу полученный металл является тройным сплавом железо – углерод – кремний с высоким содержанием кремния и практически не содержит серы (рис. 4, в).

Получаемый после разделения продуктов восстановления плавлением шлак имеет черный цвет и стекловиден в изломе. Основной составляющей шлака является оксид кремния, содержание которого зависит от

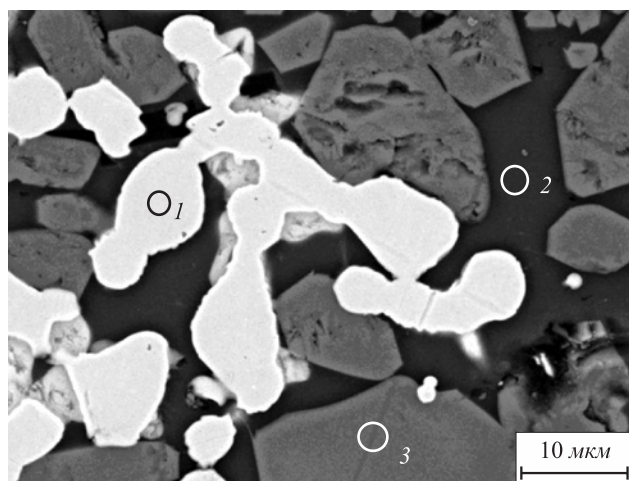


Рис. 3. Продукты восстановления в смеси порошков при температуре 980 °С и выдержке в течение 1 ч

Fig. 3. Reduction products in a mixture of powders at 980 °C and exposure for 1 hour

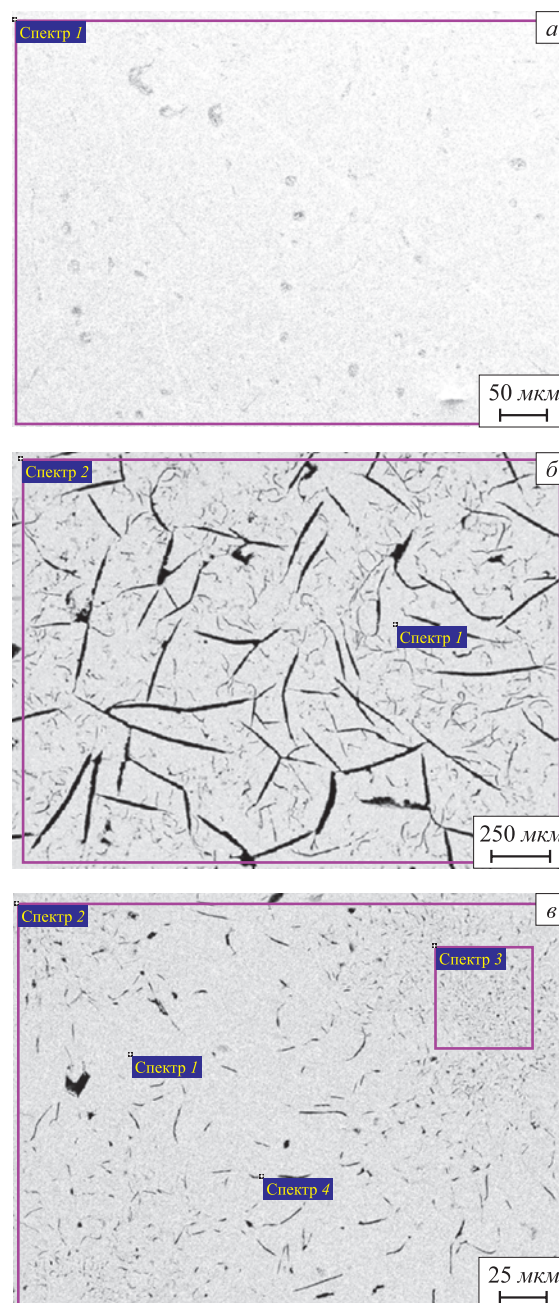


Рис. 4. Результаты пирометаллургического разделения продуктов металлизации в корундовом (а) и в графитовом (б, в) тигле

Fig. 4. Results of pyrometallurgical separation of metallization products in corundum (a) and graphite (б, в) crucibles

Т а б л и ц а 3

**Химический состав металлов
после пирометаллургического разделения**

**Table 3. Chemical composition of the metals
after pyrometallurgical separation**

Место анализа	Содержание, % (ат.)				
	C	Si	S	Fe	Cu
Спектр 1, а	1	2,1	0,1	96,3	0,4
Спектр 1, б	1	0,6	0,7	96,7	0,9
Спектр 2, б	5	0,8	0	92,9	1,2
Спектр 1, в	0	11,4	0	87,6	0,9
Спектр 2, в	2	11,2	0	85,4	1,2
Спектр 3, в	2	11,9	0,1	85,0	0,9
Спектр 4, в	16	9,5	0	73,1	1,4

способа разделения продуктов восстановления. После плавки в графитовом тигле содержание кремнезема в шлаке меньше по сравнению с его содержанием в шлаке после плавки в корундовом тигле. Содержание железа не более одного процента, в шлаке присутствуют также оксиды магния, алюминия и кальция. По химическому составу он аналогичен доменному шлаку, но с более низким содержанием оксида кальция. В шлаке присутствуют корольки металла (рис. 5), содержание элементов приведено ниже:

Содержание элемента, % (ат.)								
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu
Спектр 1	58,1	2,6	6,7	20,6	0,1	11,2	0,7	0,1
Спектр 2	0	0	0	0,3	0	0,3	98,9	0,5

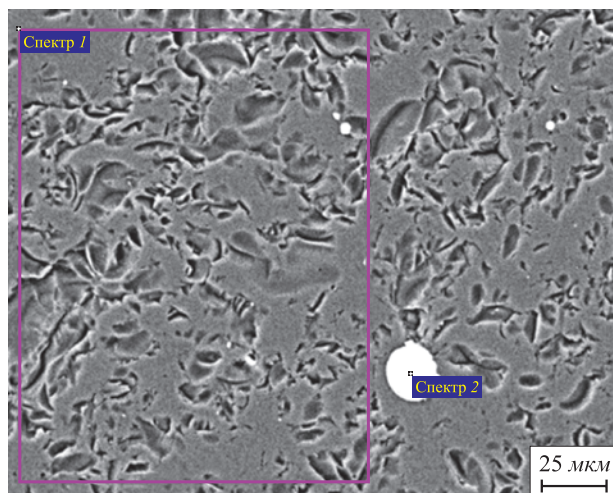


Рис. 5. Вид шлака, полученного в печи сопротивления с корундовым тиглем

Fig. 5. Type of slag obtained in a resistance furnace with a corundum crucible

Выводы

В результате термодинамического моделирования показана возможность получения из медеплавильного шлака пирометаллургическим процессом в температурном интервале 600 – 1750 °С трех продуктов: цинка; сплавов железа с углеродом и кремнием; шлака, состоящего из оксидов кремния, алюминия и магния. Экспериментально подтверждена возможность получения чугуна, стали и сплава железа с кремнием и шлака с низким содержанием оксидов железа, а также оксида цинка, образующегося в результате окисления цинка кислородом из окислительной атмосферы при плавлении в открытых агрегатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан, 2007. 238 с.
2. Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. Перспективы применения флотации для переработки экологически опасных лежалых шлаков медной плавки // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 2. С. 336–343.
3. Сабанова М.Н. Интенсификация процесса флотации медного шлака в условиях водооборота: автореф. дис.... канд. техн. наук. М.: 2016. 23 с.
4. Лыкасов А.А. Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Chelyabinsk: Izd-vo YUrgU, 2017. 197 с.
5. ICSG, 2015: The World Copper Factbook 2015. International Copper Study Group. Lisbon-Portugal, 2015. 64 p.
6. Kho T.S., Swinbourne D.R., Lehner T. Cobalt distribution during copper matte smelting // Metallurgical and Materials Transactions B. 2006. Vol. 37. No. 2. P. 209–214. <https://doi.org/10.1007/BF02693150>
7. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. No. 6. P. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>
1. Sanakulov K.S., Khasanov A.S. Processing of Copper Production Slags. Tashkent: Fan, 2007, 238 p. (In Russ.).
2. Sabanova M.N., Orekhova N.N. Prospects for the use of flotation for processing environmentally hazardous stale copper-smelting slags. Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'. 2017, no. 2, pp. 336–343. (In Russ.).
3. Sabanova M.N. Intensification of the copper slag flotation process in water circulation conditions: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss. Moscow: 2016, 23 p. (In Russ.).
4. Lykasov A.A. Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Chelyabinsk: South Ural State University, 2017, 197 p. (In Russ.).
5. ICSG, 2015: The World Copper Factbook 2015. International Copper Study Group. Lisbon-Portugal, 2015, 64 p.
6. Kho T.S., Swinbourne D.R., Lehner T. Cobalt distribution during copper matte smelting. Metallurgical and Materials Transactions B. 2006, vol. 37, no. 2, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1007/BF02693150>
7. Chen C., Zhang L., Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes. Metallurgical and Materials Transactions B. 2010, vol. 41, no. 6, pp. 1175–1185. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9431-z>

8. Bhavin Desai, Vilas Tathavatkara, Somnath Basub, Kaushik Vakil. Behavior of selenium in copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. P. 677–685.
9. Nadirov R., Syzdykova L., Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization // *Journal of Central South University*. 2017. Vol. 24. No. 12. P. 2799–2804. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3694-3>
10. Sukla L.B., Kar R.N., Panchanadikar V. Leaching of copper converter slag with *Aspergillus niger* culture filtrate // *Biometals*. 1992. Vol. 5. No. 3. P. 169–172. <https://doi.org/10.1007/BF01061324>
11. Muravyov M.I., Fomchenko N.V. Leaching of nonferrous metals from copper converter slag with application of acidophilic microorganisms // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2013. Vol. 49. No. 6. P. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0003683813060136>
12. Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. P. 889–898.
13. Sun S., Li H., Fan J., Li C., Liu Q. Recovery of cobalt from copper converter slag by reduction-sulfurization smelting at high temperature. In: *8th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2017. P. 459–468.
14. Gonzalez C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2005. Vol. 34. No. 2. P. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>
15. Li K.Q., Ping S., Wang H.Y., Ni W. Recovery of iron from copper slag by deep reduction and magnetic beneficiation // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013. Vol. 20. No. 11. P. 1035–1041. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0831-3>
16. Рошин В.Е., Потапов К.О. Селективное восстановление и пирометаллургическое извлечение железа из шламов медеплавильного производства // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2014. № 3 (14). С. 25–29.
17. Пат. 2460813 РФ. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд / Рошин В.Е., Рошин А.В., Рошин Е.В.; опубл. 10.09.2012. Бюл. № 25.
18. Пат. 2507277 РФ. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд, образованных твердыми оксидными растворами или оксидными химическими соединениями / Рошин В.Е., Рошин А.В.; опубл. 20.02.2014. Бюл. № 5.
19. Косдаулетов Н., Рошин В.Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 11–12. С. 952–959. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
20. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Sariev O., Tastanova L., Abdirashit A. Thermodynamic-diagram analysis of Fe–Ni–C–O system // *Metalurgija*. 2022. Vol. 61. No. 1. P. 261–264.
21. Makhambetov Y., Timirbayeva N., Baisanov S., Baisanov A., Shabanov E. Thermodynamic modeling of phase composition for Fe–Ca–Si–Al system // *Metalurgija*. 2021. Vol. 60. No. 1–2. P. 117–120.
22. O'Neill H.St.C. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite and magnetite // *American Mineralogist*. 1987. Vol. 72. No. 1–2. P. 67–75.
23. Салихов С.П., Сулеймен Б., Рошин В.Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовых руд // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 7. С. 560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>
8. Bhavin Desai, Vilas Tathavatkara, Somnath Basub, Kaushik Vakil. Behavior of selenium in copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts. Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016. pp. 677–685.
9. Nadirov R., Syzdykova L., Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization. *Journal of Central South University*. 2017, vol. 24, no. 12, pp. 2799–2804. <https://doi.org/10.1007/s11771-017-3694-3>
10. Sukla L.B., Kar R.N., Panchanadikar V. Leaching of copper converter slag with *Aspergillus niger* culture filtrate. *Biometals*. 1992, vol. 5, no. 3, pp. 169–172. <https://doi.org/10.1007/BF01061324>
11. Muravyov M.I., Fomchenko N.V. Leaching of nonferrous metals from copper converter slag with application of acidophilic microorganisms. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2013, vol. 49, no. 6, pp. 562–569. <https://doi.org/10.1134/S0003683813060136>
12. Prince S., Young J., Ma G., Young C. Characterization and recovery of valuables from waste copper smelting slag. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*. 2016, pp. 889–898.
13. Sun S., Li H., Fan J., Li C., Liu Q. Recovery of cobalt from copper converter slag by reduction-sulfurization smelting at high temperature. In: *8th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2017, pp. 459–468.
14. Gonzalez C., Parra R., Klenovcanova A., Imris I., Sanchez M. Reduction of Chilean copper slags: a case of waste management project. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2005, vol. 34, no. 2, pp. 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00740.x>
15. Li K.Q., Ping S., Wang H.Y., Ni W. Recovery of iron from copper slag by deep reduction and magnetic beneficiation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013, vol. 20, no. 11, pp. 1035–1041. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0831-3>
16. Roshchin V.E., Potapov K.O. Selective reduction and pyrometallurgical extraction of iron from copper-smelting slags. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Metallurgiya"*. 2014, no. 3 (14), pp. 25–29. (In Russ.).
17. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Roshchin E.V. *Method of selective extraction of metals from complex ores*. Patent RF no. 2460813. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 25. (In Russ.).
18. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Method of selective extraction of metals from complex ores formed by solid oxide solutions or oxide chemical compounds*. Patent RF no. 2507277. *Byulleten' izobretenii*. 2014, no. 5. (In Russ.).
19. Kosdauletov N., Roshchin V.E. Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 11–12, pp. 952–959. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959>
20. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Sariev O., Tastanova L., Abdirashit A. Thermodynamic-diagram analysis of Fe–Ni–C–O system. *Metalurgija*. 2022, vol. 61, no. 1, pp. 261–264.
21. Makhambetov Y., Timirbayeva N., Baisanov S., Baisanov A., Shabanov E. Thermodynamic modeling of phase composition for Fe–Ca–Si–Al system. *Metalurgija*. 2021, vol. 60, no. 1–2, pp. 117–120.
22. O'Neill H.St.C. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite and magnetite. *American Mineralogist*. 1987, vol. 72, no. 1–2, pp. 67–75.
23. Salikhov S.P., Suleimen B., Roshchin V.E. Selective reduction of iron and phosphorus from oolite ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020, vol. 63, no. 7, pp. 560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Галымжан Адилов, инженер-исследователь, аспирант кафедры пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: adilovg@susu.ru

Galymzhan Adilov, Research Engineer, Postgraduate of the Chair "Pyrometallurgical Processes", South Ural State University
E-mail: adilovg@susu.ru

Александр Давидович Поволоцкий, к.т.н, директор Научно-образовательный центра «Металлургия», Южно-Уральский государственный университет
E-mail: adp@mail.ru

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

Aleksandr D. Povolotskii, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Scientific and Educational Center "Metallurgy", South Ural State University
E-mail: adp@mail.ru

Vasilii E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes", South Ural State University
E-mail: roshchinve@susu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Г. Адиллов – аналитический обзор по теме статьи, проведение расчетов с использованием программного комплекса TERRA, подготовка текста и иллюстраций статьи.

А. Д. Поволоцкий – определение химического и фазового состава исходных материалов, подбор недостающих термодинамических характеристик химических соединений.

В. Е. Рошин – постановка и решение задачи, анализ результатов расчета, редактирование текста и иллюстраций.

G. Adilov – analytical review on the article topic, calculations using the TERRA software package, preparation of the text and illustrations.

A. D. Povolotsky – determination of chemical and phase composition of the raw materials, selection of missing thermodynamic characteristics of the chemical compounds.

V. E. Roshchin – statement and solution of the problem, analysis of the calculation results, editing the text and illustrations.

Поступила в редакцию 09.12.2021
После доработки 29.12.2021
Принята к публикации 10.01.2022

Received 09.12.2021
Revised 29.12.2021
Accepted 10.01.2022



Оригинальная статья

УДК 621.771.01

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-590-595

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2371>



СИЛОВЫЕ УСЛОВИЯ ПРОКАТКИ В УНИВЕРСАЛЬНЫХ КАЛИБРАХ СОВРЕМЕННЫХ РЕЛЬСОБАЛОЧНЫХ СТАНОВ

А. Р. Фастыковский¹, А. В. Добрянский², В. В. Дорофеев²

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

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

Аннотация. Развитие подвижного железнодорожного состава, увеличение скорости перевозки, грузонапряженности магистралей и их протяженности требует постоянного совершенствования технологии производства железнодорожных рельсов. Современные рельсобалочные станы имеют в своем составе непрерывно-реверсивную группу клетей, в которую входят универсальные клетки. Прокатка рельсовых профилей в универсальных калибрах кардинально отличается от прокатки в двухвалковых калибрах. В настоящее время она недостаточно хорошо изучена как в теоретическом, так и практическом плане. Определены условия осуществления процесса прокатки в универсальных калибрах с парой неприводных валков, учитывающие величины активных (резервных) сил трения, действующих со стороны приводных валков, и реактивных сил со стороны неприводных валков и валковой арматуры. Методом энергетического баланса решена задача по определению усилия подпора, необходимого для деформирования в неприводных валках. При решении уравнения равновесия сил в очаге деформации, образованном приводными валками, определен резерв сил трения, который во многом определяет возможность процесса прокатки. Получены теоретические зависимости для оценки силового баланса при прокатке в универсальных калибрах современных рельсобалочных станов с учетом резерва сил трения, обеспеченного приводными валками, и подпора, необходимого для деформирования в неприводных валках. Информация о силовых условиях в универсальном калибре необходима для анализа процесса прокатки в универсальном калибре при различных режимах деформирования и уточнения коэффициентов вытяжки по элементам получаемого профиля. Предложены зависимости позволяющие оценить расход резерва сил трения на работу валковой арматуры, которая обслуживает универсальный калибр. Уточнена известная формула А.И. Целикова, А.И. Гришкова по определению уширения применительно к прокатке в универсальных калибрах с двумя неприводными валками. Отмечено влияние подпора со стороны неприводных валков на изменение размеров подошвы и головки рельсовых профилей.

Ключевые слова: силовые условия, универсальный калибр, рельсобалочный стан, область осуществимости, уширение, коэффициент вытяжки

Для цитирования: Фастыковский А.Р., Добрянский А.В., Дорофеев В.В. Силовые условия прокатки в универсальных калибрах современных рельсобалочных станов // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 590–595.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-590-595>

Original article

POWER CONDITIONS OF ROLLING IN UNIVERSAL CALIBERS OF MODERN RAIL-BEAM MILLS

A. R. Fastyskovskii¹, A. V. Dobryanskii², V. V. Dorofeev²

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

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

Abstract. Development of rolling stock, increase in the speed of transportation, load-bearing capacity of highways and their length requires constant improvement of the production technology for railway rails. Modern rail-beam mills have in their composition a continuously reversible group of stands, which includes universal stands. Rolling of rail profiles in universal calibers is radically different from rolling in two-roll calibers, and at the moment is not well studied, both theoretically and practically. The article defines the conditions for feasibility of the rolling process in universal calibers with a pair of non-drive rolls, taking into account the values of active (reserve friction forces) acting from the drive rolls and reactive forces from the non-drive rolls and roller fittings. The energy balance method solves the problem of determining the back-up force required for deformation in non-drive rolls. When solving the equation of equilibrium of forces in the deformation center formed by the drive rolls, the reserve of friction forces is defined, the magnitude

of which largely determines the possibility of the rolling process. Theoretical dependences are obtained for estimating the power balance during rolling in universal calibers of modern rail-beam mills, taking into account the reserve of friction forces provided by the drive rolls and the support required for deformation in non-drive rolls. Information about the force conditions in a universal caliber is necessary to analyze the feasibility of the rolling process in it under various deformation modes and to clarify the drawing coefficients for elements of the resulting profile. Dependencies are proposed that allow estimating the consumption of the reserve of friction forces for the operation of roller fittings serviced by universal caliber. The well-known formula of A.I. Tselikov and A. I. Grishkov on the definition of broadening was clarified in relation to rolling in universal calibers with two non-drive rolls. The support from the non-drive rolls side effects the change in size of sole and head of the rail profiles.

Keywords: power conditions, universal caliber, rail-beam mill, feasibility area, broadening, extraction coefficient

For citation: Fastykovskii A.R., Dobryanskii A.V., Dorofeev V.V. Power conditions of rolling in universal calibers of modern rail-beam mills. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 590–595. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-590-595>

ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс прокатки постоянно совершенствуется, внедряется новое оборудование и приемы обработки, совершенствуются методики расчетов и анализа новых технических и технологических решений [1, 2]. Такая тенденция не обошла стороной и рельсобалочное производство. Современный рельсобалочный стан в своем составе имеет непрерывно-реверсивную группу клетей (тандем-группа), в которую входят универсальные клетки. Способ прокатки рельсов в универсальных клетях получил широкое распространение за рубежом, начиная со второй половины прошлого века, и является основным направлением совершенствования технологии производства рельсов в настоящее время [3 – 10]. Использование универсальных клетей позволяет добиться высокой производительности, хороших потребительских свойств рельсовой продукции [11 – 13]. Использование универсальных калибров существенно меняет баланс сил в очаге деформации по сравнению с прокаткой в двухвалковых калибрах, что, в свою очередь, перераспределяет коэффициенты вытяжки по элементам рельсовых профилей и требует соответствующих корректировок калибровок. В настоящее время вопрос силового баланса в универсальных калибрах рельсобалочных станов является недостаточным изученным и требует дополнительных исследований.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Особенность прокатки в универсальных калибрах заключается в том, что из четырех валков два горизонтальные (приводные), а два вертикальные (неприводные). Деформирование неприводными валками осуществляется за счет использования резерва стягивающих сил трения приводных валков. При расчетах формоизменения металла в универсальных калибрах необходимо учитывать этот фактор, так как при небольших резервах стягивающих сил трения возможны пробуксовки и другие негативные явления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим прокатку в универсальных калибрах при условии, что два горизонтальных валка – приводные, а

два вертикальных – неприводные. Прокатка для рассматриваемого случая возможна при следующем условии:

$$Q_{\text{н}} - Q_{\text{н}} - Q_{\text{а}} > 0, \quad (1)$$

где $Q_{\text{н}}$ – горизонтальная составляющая стягивающих сил трения приводных горизонтальных валков; $Q_{\text{н}}$ и $Q_{\text{а}}$ – горизонтальная составляющая сил, необходимой для деформирования металла неприводными валками и для работы валковой арматуры.

Устойчивая прокатка в универсальном калибре возможна при 30 % запасе стягивающих сил трения и с учетом этого зависимость (1) преобразуется к виду:

$$\frac{Q_{\text{н}}}{Q_{\text{н}} + Q_{\text{а}}} > 1,3. \quad (2)$$

Для проверки выполнения условия (2) необходимо определить горизонтальные проекции соответствующих сил.

Горизонтальную составляющую сил, необходимой для деформирования металла вертикальными неприводными валками, определим при решении уравнения энергетического баланса:

$$N_{\text{ф}} + N_{\text{тр}} + N_{\text{х}} - N_{\text{н}} = 0, \quad (3)$$

где $N_{\text{ф}}$, $N_{\text{тр}}$, $N_{\text{х}}$ и $N_{\text{н}}$ – мощность, необходимая для формоизменения, преодоления сил трения, холостого хода и деформирования неприводными валками.

При прокатке рельсовых профилей левый и правый вертикальные валки имеют различные контуры поверхности и разную деформацию головки и подошвы. Для учета рассматриваемой особенности при определении продольной силы, необходимой для деформирования, сначала рассмотрим симметричную прокатку с размерами и режимами деформации, соответствующими левому валку, затем проведем аналогичные расчеты для правого валка, просуммируем полученные значения продольных сил и поделим пополам.

При решении уравнения (3) необходимо воспользоваться зависимостями для определения соответствующих мощностей.

Мощность для деформирования $N_{\text{н}}$ неприводными валками можно найти по формуле [14]:

$$N_n = \sigma_n V_c, \quad (4)$$

где σ_n – напряжение подпора для деформирования неприводными валками, МПа; V_c – секундный объем.

Мощность на формоизменение определим по следующему уравнению:

$$N_\phi = p_{cp} v \omega_{cp} \ln \left(\frac{h_0}{h_1} \right), \quad (5)$$

где v – скорость прокатки, м/с; ω_{cp} – средняя площадь сечения, мм²; h_0 и h_1 – начальная и конечная толщина полосы, мм; p_{cp} – среднее нормальное напряжение, МПа.

Мощность сил трения на контактной поверхности неприводных валков определим с учетом мощностей сил трения, действующих в зонах опережения и отставания, с использованием зависимостей [15], по формуле:

$$N_{тр} = \int \int_{F_{от}} \tau_{от} \Delta v_{от} dF + \int \int_{F_{оп}} \tau_{оп} \Delta v_{оп} dF, \quad (6)$$

где $\Delta v_{от}$ и $\Delta v_{оп}$ – продольные составляющие скоростей скольжения в зонах отставания и опережения, мм/с; $\tau_{от}$ и $\tau_{оп}$ – касательные силы трения в зонах отставания и опережения, МПа; $F_{от}$ и $F_{оп}$ – контактные площади в зонах отставания и опережения, мм².

Мощность, расходуемая на вращение неприводных валков [15], определим по выражению:

$$N_x = - \int \int_{F_{от}} \tau_{от} v_b dF + \int \int_{F_{оп}} \tau_{оп} v_b dF, \quad (7)$$

где v_b – горизонтальная составляющая окружной скорости валков, м/с.

Решая совместно уравнения (6) и (7), получена зависимость вида:

$$N_{тр} + N_x = \sum_1^n \left(\int \int_{F_{оп}} \tau_{оп} v_m dF - \int \int_{F_{от}} \tau_{от} v_m dF \right), \quad (8)$$

где v_m – скорость частиц металла на контактной поверхности в направлении, касательном к поверхности валков, мм/с.

После соответствующих подстановок и решения уравнения (3) получим зависимость для определения горизонтальной составляющей силы, необходимой для деформирования неприводными вертикальными валками:

$$Q_n = p_{cp} S_0 \ln \lambda_n + b_{cp} \mu_n p_{cp} l_{дн} \times \left[\frac{\lambda_n^{0,75}}{\cos(0,25\alpha_n)} - \frac{\lambda_n^{0,25}}{\cos(0,75\alpha_n)} \right], \quad (9)$$

где S_0 – площадь поперечного сечения на входе в универсальный калибр, мм²; λ_n – коэффициент вытяжки металла при деформировании неприводными валка-

ми; μ_n – коэффициент трения в неприводных валках; α_n – угол захвата неприводными валками, рад; $l_{дн}$ – длина дуги захвата в неприводных валках; b_{cp} – средняя ширина полосы в неприводных валках, мм.

Для определения резерва сил трения в приводных валках воспользуемся решением уравнения равновесия сил в очаге деформации. Рассмотрим предельные условия, когда подпирательная сила уравнивает резерв сил трения. В этом случае в очаге деформации остается одна зона отставания.

Спроектируем силы, действующие в симметричном очаге деформации, по направлению движения металла (ось x):

$$2R_n b'_{cp} \int_0^\alpha \tau_{cp} \cos \theta d\theta - 2R_n b'_{cp} \int_0^\alpha p_{cp} \sin \theta d\theta - Q_n = 0, \quad (10)$$

где R_n – радиус приводных валков, мм; τ_{cp} – среднее касательное напряжение при деформировании в приводных валках, МПа; θ – текущий угол, рад; α – угол захвата в приводных валках, рад; b'_{cp} – средняя ширина полосы в приводных валках, мм.

Преобразуя полученное уравнение, допустим, что касательные напряжения связаны с нормальными через коэффициент трения:

$$2R_n b'_{cp} \mu_y p_{cp} \int_0^\alpha \cos \theta d\theta - 2R_n b'_{cp} p_{cp} \int_0^\alpha \sin \theta d\theta - Q_n = 0, \quad (11)$$

где Q_n – резерв стягивающих сил трения приводных горизонтальных валков, Н; μ_y – коэффициент трения в приводных валках на установившейся стадии прокатки.

После решения уравнения (11) получим зависимость для определения резерва стягивающих сил трения приводных горизонтальных валков:

$$Q_n = p_{cp} l_d b'_{cp} (2\mu_y - \alpha), \quad (12)$$

где l_d – длина дуги захвата в приводных горизонтальных валках, мм.

Еще одним источником реактивной силы является валковая арматура, работа которой обеспечивается резервом сил трения очага деформации обслуживаемой клетки. При прокатке железнодорожных рельсов в тандем-группе использование валковой арматуры сводится к минимуму с целью снижения поверхностных дефектов и этой составляющей можно пренебречь. При прокатке асимметричных рельсовых профилей, таких как остроговые, усековые рельсы или при использовании универсальных калибров на сортовых станах валковая арматура задействуется в полном объеме. Это вносит изменение в энергетический баланс и этот факт нужно учитывать. Основные функции валковой арматуры, обслуживающей универсальный калибр, сводятся к удержанию профиля от сваливания и правке полосы на выходе.

Определим необходимое продольное усилие для удержания от сваливания в вводной арматуре. Мощность, расходуемую на удержание от сваливания, можно найти по формуле [16]:

$$N_c = M_c \omega = M_c \theta_c v, \quad (13)$$

где M_c – момент скручивания, Н·м; ω – угловая скорость скручивания, с⁻¹; v – скорость движения раската, м/с; θ_c – относительный угол закручивания на единицу длины, рад.

Подставив соответствующую зависимость для определения входящих в формулу (13) величин [17, 18], после преобразований получим:

$$Q_c = \frac{0,157 \sigma_s h_{\text{пр}}^2 (3b_{\text{пр}} - h_{\text{пр}})}{L_c}, \quad (14)$$

где L_c – расстояние от оси удерживающего ролика до оси валков, мм; $b_{\text{пр}}$ и $h_{\text{пр}}$ – ширина и высота приведенной полосы, мм; σ_s – сопротивление деформации, МПа.

Продольную силу, необходимую для пластического изгиба выходящего из очага деформации конца полосы, можно определить по формуле:

$$Q_{\text{изг}} = \frac{b_{\text{пр}} h_{\text{пр}}^2 \sigma_s \mu}{2x \left(1 - \frac{x}{l_{\text{пров}}} \right)}, \quad (15)$$

где $l_{\text{пров}}$ – длина проводки, мм; x – расстояние от носка проводки до места приложения силы, мм; μ – коэффициент трения между полосой и проводкой.

Продольную силу, необходимую для работы валковой арматуры, можно найти по формуле:

$$Q_a = Q_c + Q_{\text{изг}}. \quad (16)$$

Использование универсальных калибров при производстве рельсов по сравнению с классическим способом кардинально меняет баланс сил в очаге деформации. Появляются дополнительные реактивные (подпирающие) силы, действующие со стороны неприводных валков. Реактивные силы со стороны неприводных валков, действующие на подошву и головку, меняют условия

уширения рассматриваемых элементов (приращение фланцев) в сторону увеличения, что, в свою очередь, снижает коэффициенты вытяжки подошвы и головки в универсальном калибре [19].

Дополнительное приращение фланцев за счет уширения необходимо учесть и компенсировать увеличением деформации во вспомогательной клетке дуо.

В литературе известна формула А.И. Целикова, А.И. Гришкова для определения уширения (Δb) с учетом внешнего силового воздействия в виде натяжения или подпора [20]:

$$\Delta b = 0,54 C_B C_\sigma \left(l_d - \frac{\Delta h}{2\mu_y} \right) \ln \left(\frac{h_0}{h_1} \right), \quad (17)$$

где C_B – коэффициент, учитывающий влияние ширины; C_σ – коэффициент, учитывающий влияние натяжения или подпора.

С учетом полученных зависимостей (9) и (16), коэффициент C_σ можно определить по формуле:

$$C_\sigma = 1 + \frac{2(Q_n + Q_a)}{F_1 \sigma_s}, \quad (18)$$

где F_1 – площадь поперечного сечения на выходе из очага деформации.

Используя полученные зависимости, можно определить приращение ширины элементов рельсового профиля и коэффициенты вытяжки. Полученная информация необходима для корректировки профиля в универсальных клетях непрерывной тандем-группы современного рельсобалочного стана.

Выводы

Определены условия осуществимости процесса прокатки в универсальных калибрах с парой неприводных валков. Получены зависимости, позволяющие оценить силовой баланс в универсальных калибрах современных рельсобалочных станов, учитывающие подпирающие силы со стороны вертикальных неприводных валков и валковой арматуры. Уточнена известная формула А.И. Целикова, А.И. Гришкова для определения уширения элементов рельсовых профилей за счет учета силового баланса универсальных калибров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Fastikovskiy A.R., Dorofeev V.V., Efimov O.Yu. Evaluation of technological risks in the work of rolling equipment // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 411. Article 012080. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012080>
2. Fastikovskiy A.R., Peretyatko V.N., Evstifeev V.V., Efimov O.Yu. Performance analysis of the rolling equipment using computer modeling // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 411. Article 012080. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012080>
3. Fastikovskiy A.R., Peretyatko V.N., Evstifeev V.V., Efimov O.Yu. Performance analysis of the rolling equipment using computer modeling // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 411. Article 012080. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012080>

- neering. 2018. Vol. 411. Article 012081.
<http://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012081>
3. Lassent A. Le train a'poutrelles et a'rails de l'usine d'hagauge (SASILOR) // *Revue de Metallurgie*. 1974. Vol. 11. No. 10. P. 733–748. (In Fr.).
4. Mennel G. Schienenwalzung in Universal Gerust der Modernisierung der Strass Hagange // *Der Kalibreur*. 1981. No. 35. P. 15, 16. (In Germ.).
5. Svejkovsky U. Newest technologies for economical sections production // *AISE Steel Technology*. 2002. Vol. 79. No. 2. P. 33–39.
6. Frank E. Fonner. Steel dynamics commissions its new structural and rail division // *AISE Steel Technology*. 2002. Vol. 79. No. 11-12. P. 27–35.
7. Nigris G., Schroder J. Profile sizing process for high-quality medium / heavy sections and rails // *MPT International*. 2002. Vol. 25. No. 3. P. 48–54.
8. Шилов В.А., Шварц Д.Л., Скосарь Е.О. Особенности прокатки длинномерных рельсов на универсальном рельсобалочном стане // *Металлург*. 2016. № 3. С. 44–48.
9. Svejkovsky U., Perala R.E. State of the art of rail rolling // *Iron and Steel Technology*. 2005. Vol. 2. No. 10. P. 19–24.
10. Universal rail and section rolling mill for Wisco // *NEWSletter SMS Metallurgy*. 2006. No. 2. P. 78.
11. Головатенко А.В., Волков К.В., Дорофеев В.В., Степанов С.В., Добрянский А.В. Развитие технологии прокатки и процессов калибровки железнодорожных рельсов // *Производство проката*. 2014. № 2. С. 25–39.
12. Смирнов В.К., Бондин А.Р., Михайленко А.М. Исследование прокатки рельсов в универсальных клетях // *Производство проката*. 2003. № 12. С. 24–30.
13. Фастыковский А.Р., Перетятко В.Н. Неприводные универсальные калибры – новое направление в производстве рельсов // *Металлург*. 2002. № 5. С. 48–50.
14. Фастыковский А.Р., Перетятко В.Н. Изучение резервных сил трения при прокатке в вытяжных калибрах // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2002. Т. 45. № 4. С. 22–24.
15. Выдрин В.Н., Федосиенко А.С., Крайнов В.И. Процесс непрерывной прокатки. М.: Металлургия, 1970. 456 с.
16. Федин В.П., Грицук Н.Ф. Валковая арматура сортовых станов. М.: Металлургия, 1975. 216 с.
17. Работнов Ю.М. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1988. 742 с.
18. Александров А.В., Потапов В.Д., Державин Б.П. Сопротивление материалов. М.: Высш. шк., 2003. 560 с.
19. Суворов И.К. Уширение при прокатке в неприводных валках // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1961. Т. 4. № 1. С. 118–120.
20. Никитин Г.С. Теория непрерывной продольной прокатки. М.: изд. МГТУ им. Баумана, 2009. 399 с.
- ing. 2018, vol. 411, article 012081.
<http://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012081>
3. Lassent A. Le train a'poutrelles et a'rails de l'usine d'hagauge (SASILOR). *Revue de Metallurgie*. 1974, vol. 11, no. 10, pp. 733–748. (In Fr.).
4. Mennel G. Schienenwalzung in Universal Gerust der Modernisierung der Strass Hagange. *Der Kalibreur*. 1981, no. 35, pp. 15, 16. (In Germ.).
5. Svejkovsky U. Newest technologies for economical sections production. *AISE Steel Technology*. 2002, vol. 79, no. 2, pp. 33–39.
6. Frank E. Fonner. Steel dynamics commissions its new structural and rail division. *AISE Steel Technology*. 2002, vol. 79, no. 11-12, pp. 27–35.
7. Nigris G., Schroder J. Profile sizing process for high-quality medium / heavy sections and rails. *MPT International*. 2002, vol. 25, no. 3, pp. 48–54.
8. Shilov V.A., Shvarts D.L., Skosar' E.O. Aspects of the rolling of long rails on a universal rail-beam mill. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 3-4, pp. 260–266. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0284-9>
9. Svejkovsky U., Perala R.E. State of the art of rail rolling. *Iron and Steel Technology*. 2005, vol. 2, no. 10, pp. 19–24.
10. Universal rail and section rolling mill for Wisco. *NEWSletter SMS Metallurgy*. 2006, no. 2, pp. 78.
11. Golovatenko A.V., Volkov K.V., Dorofeev V.V., Stepanov S.V., Dobryanskii A.V. Development of rolling technology and calibration processes of railway rails. *Proizvodstvo prokata*. 2014, no. 2, pp. 25–39. (In Russ.).
12. Smirnov V.K., Bondin A.R., Mikhailenko A.M. Investigation of rolling rails in universal stands. *Proizvodstvo prokata*. 2003, no. 12, pp. 24–30. (In Russ.).
13. Fastyskovskii A.R., Peretyat'ko V.N. Use of non-driven universal passes is new trend in rail production. *Metallurg*. 2002, no. 5, pp. 48–50. (In Russ.).
14. Fastyskovskii A.R., Peretyat'ko V.N. Studying the reserve forces of friction during rolling in break-down passes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2002, vol. 45, no. 4, pp. 22–24. (In Russ.).
15. Vydrin V.N., Fedosienko A.S., Krainov V.I. *Process of Continuous Rolling*. Moscow: Metallurgiya, 1970, 456 p. (In Russ.).
16. Fedin V.P., Gritsuk N.F. *Roll Reinforcement of Long Mills*. Moscow: Metallurgiya, 1975, 216 p. (In Russ.).
17. Rabotnov Yu.M. *Mechanics of a Deformable Solid*. Moscow: Nauka, 1988, 742 p. (In Russ.).
18. Aleksandrov A.V., Potapov V.D., Derzhavin B.P. *Resistance of Materials*. Moscow: Vyssh. shk., 2003, 560 p. (In Russ.).
19. Suvorov I.K. Broadening when rolling in non-drive rolls. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1961, vol. 4, no. 1, pp. 118–120. (In Russ.).
20. Nikitin G.S. *Theory of Continuous Longitudinal Rolling*. Moscow: Izd. MSTU im. Bauman, 2009, 399 p. (In Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Андрей Ростиславович Фастыковский, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Обработка металлов давлением и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК», Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: omd@sibsiu.ru

Андрей Владимирович Добрянский, старший калибровщик рельсобалочного цеха, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»
E-mail: Andrey.Dobryanskij@evraz.com

Владимир Викторович Дорофеев, д.т.н., главный калибровщик рельсобалочного цеха, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»
E-mail: Vladimir.Dorofeev@evraz.com

Andrei R. Fastyskovskii, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Head the Chair "Metal Forming and Metal Science. OJSC "EVRAZ ZSMK", Siberian State Industrial University
E-mail: omd@sibsiu.ru

Andrei V. Dobryanskii, Senior Calibrator of Rail-Beam Shop, JSC "EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant"
E-mail: Andrey.Dobryanskij@evraz.com

Vladimir V. Dorofeev, Dr. Sci. (Eng.), Chief Calibrator of Rail-Beam Shop, JSC "EVRAZ – Joint West Siberian Metallurgical Plant"
E-mail: Vladimir.Dorofeev@evraz.com

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

А. Р. Фастыковский – постановка и решение задачи по определению продольной силы, необходимой для деформирования в неприводных валках, установление зависимости для определения резерва сил трения в приводных валках.

А. В. Добрянский – аналитический обзор по теме статьи, определение условий осуществимости процесса деформирования в универсальном калибре, установление зависимости для определения продольной силы, необходимой для работы валковой арматуры, обслуживающей универсальный калибр.

В. В. Дорофеев – постановка и решение задачи по учету влияния реактивных сил трения, действующих со стороны неприводных валков, на уширение в универсальном калибре.

A. R. Fastykovskii – formulation and solution of the problem of determining the longitudinal force necessary for deformation in non-drive rolls, establishing a dependence for determining the reserve of friction forces in drive rolls.

A. V. Dobryanskii – analytical review on the topic of the article, determination of the conditions of the deformation process in a universal caliber, establishment of the dependence for determining the longitudinal force necessary for the operation of the roll reinforcement serving the universal caliber.

V. V. Dorofeev – formulation and solution of the problem of accounting for the effect of reactive friction forces acting from the non-drive rolls on broadening in a universal caliber.

Поступила в редакцию 17.12.2021
После доработки 01.06.2022
Принята к публикации 09.06.2022

Received 17.12.2021
Revised 01.06.2022
Accepted 09.06.2022



Оригинальная статья

УДК 621.771.65

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-596-603

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2372>



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДЕФОРМАЦИИ НА КАЧЕСТВО СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК И МЕЛЮЩИХ ШАРОВ ПРИ ИХ ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗ ОТБРАКОВКИ РЕЛЬСОВЫХ СТАЛЕЙ

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

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

Аннотация. Проведенными исследованиями установлены закономерности влияния параметров прокатки сортовых заготовок и мелющих шаров при их производстве из отбраковки рельсовой стали марки К76Ф на вероятность образования дефектов в процессе деформации. Моделирование процесса прокатки сортовых заготовок из отбраковки непрерывно литых слитков рельсовой стали указанной марки в программном комплексе DEFORM-2D позволило установить значимое влияние на вероятность образования дефектов, характеризующееся максимальным по сечению раскатов значением критерия Кокрофта–Лэтэма, следующих параметров: частные коэффициенты вытяжки по проходам, частота кантовок раската, температура прокатки. Увеличение коэффициентов вытяжки (обжатий) по проходам за счет интенсификации режима прокатки и повышение частоты кантовок позволяет уменьшить вероятность образования дефектов в процессе прокатки за счет снижения температурной неоднородности по сечению раскатов. Установленное влияние повышения температуры на снижение вероятности образования дефектов обусловлено повышением пластичности рассматриваемой рельсовой стали. На основании полученных данных сформулированы общие рекомендации по направлениям совершенствования режимов прокатки сортовых заготовок из отбраковки рельсовых сталей и ограничения их применения на практике. На основании результатов моделирования прокатки мелющих шаров из отбраковки рельсовой стали на стане поперечно-винтовой прокатки установлено значимое влияние повышения температуры деформации на снижение трещинообразования в осевой зоне шаров, обусловленное увеличением пластичности стали. С использованием результатов, полученных при моделировании, разработан новый режим прокатки мелющих шаров из отбраковки рельсовой стали марки К76Ф, обеспечивающий повышение ударной стойкости шаров при сохранении высокой поверхностной твердости. Эффективность нового режима прокатки мелющих шаров из отбраковки рельсовой стали подтверждается результатами его опытно-промышленного опробования в условиях шаропрокатного стана ОАО «Гурьевский металлургический завод».

Ключевые слова: мелющие шары, рельсовые стали, непрерывно литые заготовки, математическое моделирование, параметры прокатки, дефекты

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-29-20170.

Для цитирования: Уманский А.А., Юрьев А.Б., Симачев А.С., Думова Л.В. Исследование влияния параметров деформации на качество сортовых заготовок и мелющих шаров при их производстве из отбраковки рельсовых сталей // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 596–603. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-596-603>

Original article

INFLUENCE OF DEFORMATION PARAMETERS ON QUALITY OF BILLETS AND GRINDING BALLS DURING THEIR PRODUCTION FROM REJECTS OF RAIL STEELS

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

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

Abstract. The conducted studies have determined the regularities of influence of rolling parameters of billets and grinding balls in their production from the rejects of K76F rail steel on probability of defects formation during deformation. Modeling of the rolling process of high-grade billets from the rejects of continuously cast ingots of rail steel of the specified grade in DEFORM-2D software package allowed us to establish a significant effect of such parameters as: partial coefficients of drawing along the transfer bar, frequency of rolling edges, and rolling temperature, on the probability of defect formation, characterized by the maximum value of the Cockcroft–Latham criterion in cross section of the rolls. It is shown that an increase

in the coefficients of drawing (compression) along the transfer bar, due to intensification of the rolling mode and an increase in frequency of edging, reduces the likelihood of defects forming during rolling by reducing the temperature inhomogeneity along the rolls section. The established effect of temperature increase on reducing the probability of defects formation is due to an increase in plasticity of the considered rail steel. Based on the data obtained, general recommendations are formulated on the directions of improving the rolling modes of billets from the rejects of rail steels and restrictions on their application in practice. Based on the results of modeling the rolling of grinding balls from the rejects of rail steel on a helical rolling mill, a significant effect of an increase in the deformation temperature on reduction of cracking in the balls axial zone, due to an increase in the steel ductility, was established. Therefore, a new mode of rolling grinding balls from the rejects of K76F rail steel was developed, which provides an increase in impact resistance of grinding balls while maintaining high surface hardness. Effectiveness of this mode is confirmed by the results of its pilot testing in conditions of the ball rolling mill at JSC “Guryevskii Metallurgical Plant”.

Keywords: grinding balls, rail steels, continuously cast billets, mathematical modeling, rolling parameters, defect

Funding: The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation no. 22-29-20170.

For citation: Umanskii A.A., Yur'ev A.B., Simachev A.S., Dumova L.V. Influence of deformation parameters on quality of billets and grinding balls during their production from rejects of rail steels. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 596–603. (In Russ.).

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-596-603>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мелющие шары повышенной твердости, ударо- и износостойкости являются одним из наиболее востребованных видов проката [1–3]. При этом обеспечение производства мелющих шаров с указанными характеристиками требует повышенного качества исходных заготовок [4–6], что закономерно увеличивает себестоимость данного вида продукции, снижая рентабельность производства и конкурентоспособность мелющих шаров на рынках их сбыта [7–10].

Одним из эффективных способов решения задачи по снижению себестоимости производства мелющих шаров является использование в качестве исходных заготовок для их прокатки отбраковки непрерывно литых заготовок рельсовых сталей [11–13]. В последние годы на отечественных металлургических предприятиях, являющихся основными производителями железнодорожных рельсов (АО «ЕВРАЗ ЗСМК», ПАО «Мечел»), имеет место значительная отбраковка непрерывно литых заготовок, не имеющих явно выраженных дефектов [14]. Основной причиной отбраковки таких заготовок являются более жесткие

требования внутренней нормативной документации по отношению к требованиям ГОСТ, в частности по химическому составу стали.

Рядом металлургических заводов, в частности ОАО «Гурьевский металлургический завод», на текущий момент освоено массовое производство мелющих шаров из отбракованных заготовок рельсовой стали. При этом, поскольку значительная площадь поперечного сечения непрерывно литых заготовок рельсовой стали не позволяет прокатывать из них шары, то технологическая схема производства шаров помимо самой прокатки шаров на станах поперечно-винтовой прокатки включает в себя также производство промежуточных заготовок. Для основного сортамента мелющих шаров (шары диаметром 60 мм и ниже) технологическая схема включает в себя прокатку промежуточных заготовок на рельсобалочном и сортовом станах (рис. 1, а), для шаров большего диаметра – прокатку промежуточных заготовок только на рельсобалочном стане (рис. 1, б).

Опыт производства шаров из отбраковки непрерывно литых рельсовых сталей свидетельствует о наличии целого ряда технических и технологических проблем, обусловленных специфическими особенностями

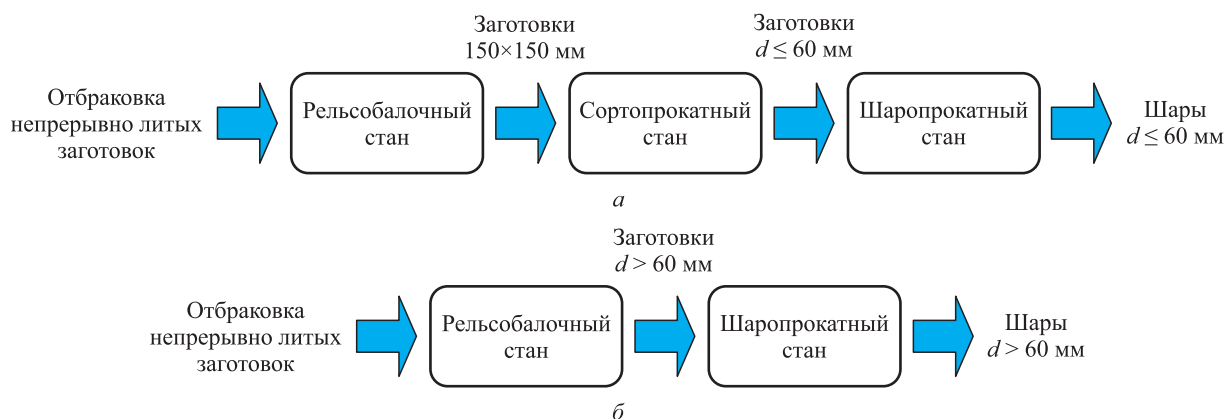


Рис. 1. Технологические схемы производства мелющих шаров из отбраковки рельсовых сталей при прокатке шаров диаметром 60 мм и ниже (а) и диаметром более 60 мм (б)

Fig. 1. Technological schemes for production of grinding balls from the rejects of rail steels when rolling balls with a diameter of 60 mm and below (a) and a diameter of more than 60 mm (b)

структуры и химического состава сталей [15]. При этом тематика, связанная с переработкой отбраковки заготовок рельсовых сталей в мелющие шары, в настоящее время отечественными исследователями практически не разрабатывается; фактически имеются единичные публикации в данном научном направлении [16].

Таким образом, исследования влияния параметров деформации на качество сортовых заготовок и мелющих шаров, производимых из отбраковки рельсовых сталей, являются на сегодняшний день актуальным и перспективным научным направлением.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования влияния параметров деформации на образование дефектов проката, производимого из отбраковки непрерывно литых заготовок рельсовой стали, проводили методом математического моделирования с использованием программного комплекса DEFORM-2D. Принцип работы указанного программного комплекса основан на использовании метода конечных элементов [17 – 19].

В качестве параметра, характеризующего вероятность образования дефектов при прокатке, использовали критерий Кокрофта-Лэтэма [20]:

$$D = \int_0^{\bar{\epsilon}} \frac{\sigma^*}{\bar{\sigma}} d\bar{\epsilon}, \quad (1)$$

где $\bar{\epsilon}$ – накопленная пластическая деформация; $d\bar{\epsilon}$ – приращение накопленной деформации; σ^* – максимальное главное растягивающее напряжение; $\bar{\sigma}$ – интенсивность напряжений.

Критерий Кокрофта-Лэтэма по своей сути является аналогом известного показателя «степень использования запаса пластичности»:

$$\psi = \frac{\Lambda}{\Lambda_p} = \frac{\Lambda}{\int_0^{t_p} H d\tau}, \quad (2)$$

где Λ – накопленная степень деформации сдвига; Λ_p – предельная степень деформации сдвига до разрушения; H – интенсивность скоростей деформации сдвига; t_p – время разрушения.

Поскольку распределение критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската имеет неравномерный характер, то в качестве параметра, характеризующего вероятность образования дефектов при прокатке, приняли максимальное значение этого критерия. При построении конечно-элементной сетки количество элементов составило 180 845, узлов – 40 089.

В качестве объектов моделирования использовали режимы прокатки сортовых заготовок (табл. 1) и мелющих шаров диаметром 60 мм, принятые на ОАО «Гурьевский металлургический завод» (ОАО «ГМЗ») при

перекате отбраковки непрерывно литых заготовок рельсовой стали марки К76Ф.

При проведении моделирования использовали ранее полученные экспериментальные зависимости сопротивления пластической деформации рассматриваемой стали от термомеханических параметров прокатки (температура, скорость и степень деформации) [21] и закономерности изменения сопротивления пластической деформации по сечению исходных заготовок [22], что позволило повысить точность получаемых результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам моделирования установлено, что при прокатке сортовых заготовок из отбраковки рельсовых сталей распределение критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската носит неравномерный характер. Наибольшие значения критерия Кокрофта-Лэтэма имеют место на участках приповерхностных зон раската, расположенных вблизи вертикальных осей калибров (рис. 2). При этом наблюдается нелинейное повышение средних и максимальных по сечению значений критерия Кокрофта-Лэтэма по мере прокатки.

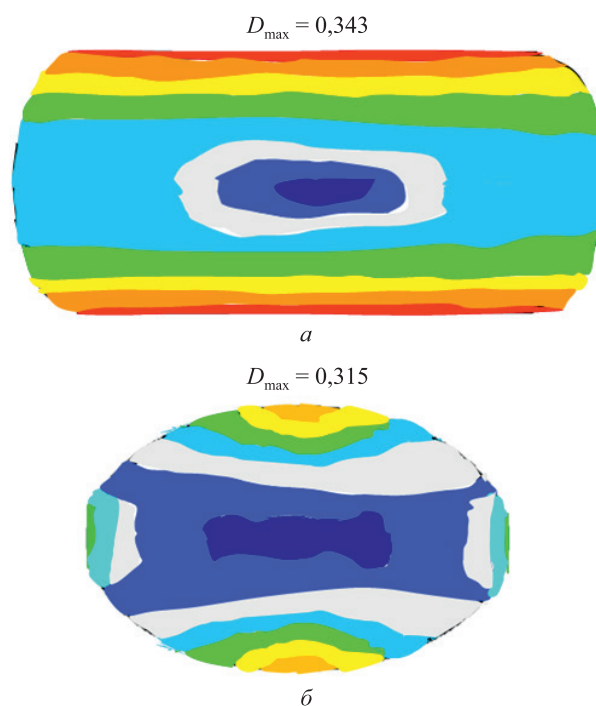


Рис. 2. Распределение критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската при производстве сортовых заготовок диаметром 60 мм из отбраковки рельсовой стали марки К76Ф (табл. 1):
а – второй проход в клету 1 (стан 500);
б – проход в клету 3 (стан 500)

Fig. 2. Distribution of the Cockcroft-Leithem criterion by cross section of the rolls in production of billets with a diameter of 60 mm from the rejects of K76F rail steel (Table 1):
а – second passage in the stand 1 (of the mill 500);
б – passage in the stand 3 (of the mill 500)

Режим прокатки заготовок диаметром 60 мм на ОАО «ГМЗ» (базовый)

Table 1. Rolling mode of billets with a diameter of 60 mm at JSC “GMP” (basic)

Клеть	Номер прохода	Форма калибра	Сечение раската, мм		Обжатие, мм
			высота	ширина	
заготовка			150	150	
Обжимная клеть 700	1	ящичный	136	154	14
	2	ящичный	114	160	22
	кантовка на 90°				
	3	ящичный	117	134	43
	4	ящичный	95	138	22
	кантовка на 90°				
	5	ящичный	98	104	40
Клеть 1 (стан 500)	1	ящичный	70	116,6	34
	2	ящичный	54	124	16
	кантовка на 90°				
	3	ребровой овал	85	77	44
кантовка на 90°					
Клеть 2 (стан 500)	1	овал	61	98	16
	кантовка на 90°				
	2	ребровой овал	70	66	28
кантовка на 90°					
Клеть 3 (стан 500)	1	овал	54	84	12
кантовка на 90°					
Клеть 4 (стан 500)	1	круг	59,8	59,8	24,2

На основании обработки данных с использованием регрессионного и дисперсионного анализов установлено, что на максимальное значение критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската значимое влияние оказывают коэффициент вытяжки (обжатие), наличие кантовок и температура прокатки (в интервале 900 – 1150 °С). Повышение коэффициента вытяжки, дополнительные кантовки раската и увеличение температуры прокатки обуславливают снижение максимальных значений указанного критерия по сечению раската, что уменьшает вероятность образования дефектов в процессе прокатки.

Характер влияния коэффициента вытяжки на критерий Кокрофта-Лэтэма обусловлен тем, что увеличение интенсивности обжатий приводит к разогреву металла при прокатке, в особенности поверхностных слоев, что способствует снижению неравномерности распределения температуры по сечению раската. Кантовка раската также способствует уменьшению неравномерности распределения температурных полей, поскольку происходит обновление слоев металла, непосредственно контактирующих с прокатными валками. Влияние

температуры прокатки на критерий Кокрофта-Лэтэма обусловлен повышением пластичности рельсовой стали при увеличении температуры ее деформации.

Полученные уравнения регрессии, характеризующие влияние параметров прокатки на максимальное по сечению раската значение критерия Кокрофта-Лэтэма, имеют вид:

– при отсутствии предварительной кантовки раската:

$$D_{\max} = 3,986 \cdot 1,012^n e^{-0,0015t} (-0,0523\lambda + 0,5183); \quad (3)$$

– с предварительной кантовкой раската:

$$D_{\max} = 7,521 \cdot 1,012^n e^{-0,0017t} (-0,0283\lambda + 0,2942), \quad (4)$$

где λ – коэффициент вытяжки; n – номер прохода от начала прокатки (с учетом всех проходов); t – температура прокатки, °С.

По полученным результатам эффективными направлениями повышения качества сортовых заготовок, прокатываемых из отбраковки непрерывно литых заготовок рельсовых сталей, являются:

– интенсификация режима прокатки (повышение частных коэффициентов вытяжек при общем снижении количества пропусков);

– повышение частоты кантовок раската в процессе прокатки;

– повышение температуры деформации.

Следует отметить, что техническая возможность и целесообразность реализации на практике перечисленных направлений совершенствования режимов прокатки определяется исходя из условий конкретного прокатного стана. В частности, проведенный для условий сортопрокатного стана ОАО «ГМЗ» анализ показал отсутствие резерва для интенсификации режимов прокатки заготовок из рельсовых сталей. Также показана нецелесообразность повышения температуры прокатки, так как в проходах с наибольшими обжатиями температура прокатки (табл. 1) практически соответствует температуре максимальной пластичности рассматриваемой рельсовой стали (1100 – 1150 °С).

Моделирование НДС металла при прокатке шаров диаметром 60 мм проводили в температурном интервале деформации 900 – 1250 °С. Выбор нижней границы рассматриваемого интервала обусловлен фактической температурой начала прокатки шаров (900 – 980 °С). По полученным результатам максимальное значение критерия Кокрофта-Лэтэма имеет место в зоне под ребордой (рис. 3), что обусловлено особенностями процесса поперечно-винтовой прокатки. При разделении шаров в указанной зоне критерий Кокрофта-Лэтэма повышается до разрыва перемычки, достигая единицы. Таким образом, вероятность образования дефектов при прокатке шаров более правомерно определять с использованием максимального значения критерия Кокрофта-Лэтэма вне зоны воздействия реборд.

Согласно полученным данным (рис. 4) повышение температуры деформации в рассматриваемом температурном интервале обуславливает значимое снижение максимального значения критерия Кокрофта-Лэтэма в осевой зоне шаров, что согласуется с результатами других исследований [23, 24] влияния температуры деформации на образование дефектов в центральной зоне шаров при поперечно-винтовой прокатке.

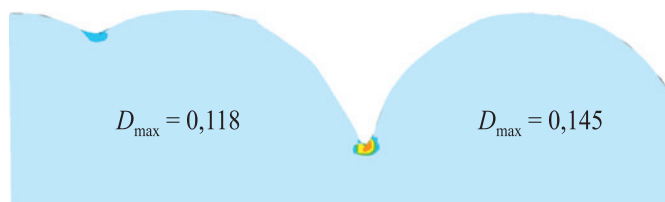


Рис. 3. Распределение критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению шаров при их прокатке из отбраковки рельсовой стали К76Ф

Fig. 3. Distribution of the Cockcroft-Latham criterion by cross-section of the balls during their rolling from the rejects of K76F rail steel

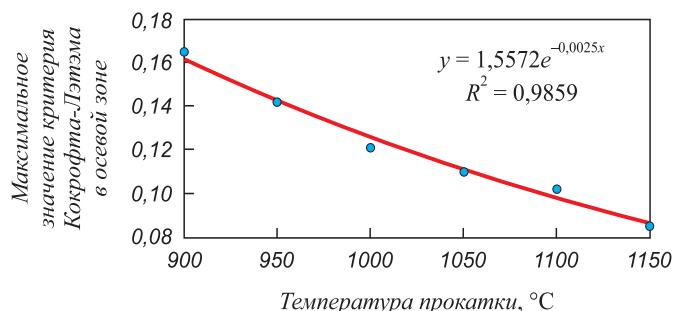


Рис. 4. Влияние температуры прокатки мелющих шаров из стали К76Ф на максимальное значение критерия Кокрофта-Лэтэма в их осевой зоне

Fig. 4. Influence of rolling temperature of K76F steel grinding balls on the maximum value of the Cockcroft-Leithem criterion in their axial zone

С целью подтверждения полученных данных с использованием стандартной методики регрессионного анализа изучено влияние температуры прокатки мелющих шаров на их ударную стойкость в условиях шаро-прокатного стана ОАО «Гурьевский металлургический завод». Установлено, что повышение температуры прокатки мелющих шаров в фактическом интервале ее изменения (900 – 980 °С) обуславливает снижение отбраковки шаров по результатам копровых испытаний, то есть повышает их ударную стойкость:

$$B_{\text{копр}} = 17,9 - 0,015[t]; \quad (5)$$

здесь $B_{\text{копр}}$ – отбраковка шаров по результатам копровых испытаний, %; t – температура начала прокатки шаров, °С.

Ранее полученные результаты свидетельствуют о максимальной пластичности рельсовой стали марки К76Ф при температурах деформации 1100 – 1150 °С [15]. Однако проведенный анализ показал, что увеличение температуры прокатки до 1100 – 1150 °С приведет к значительному снижению производительности прокатного стана, поскольку увеличится длительность остывания шаров на конвейере до достижения необходимой температуры закалки (780 – 860 °С). При этом, согласно полученным расчетным данным (рис. 5), зависимость производительности стана от температуры прокатки шаров является нелинейной, что обусловлено одновременным влиянием температуры прокатки на такты работы участков нагрева заготовок и термообработки шаров. Так, повышение температуры прокатки на каждые 10 °С в интервале 900 – 1030 °С обуславливает снижение производительности шаро-прокатного стана на величину порядка 1,0 – 1,2 %, а дальнейшее повышение температуры в интервале 900 – 1030 °С на каждые 10 °С приводит к уменьшению производительности стана на 2,2 – 2,5 %.

На основании вышеуказанных результатов исследования и расчетных данных разработан новый режим

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры прокатки шаров из рельсовой стали К76Ф на их ударную стойкость

Table 2. Influence of rolling temperature of K76F rail steel balls on their impact resistance

Температурный режим прокатки	Доля шаров, выдержавших 75 ударов, %	Доля шаров, не выдержавших испытания, % (количество ударов до разрушения)	Доля шаров с внутренними трещинами после прокатки (до закалки), %
Базовый (температура прокатки 980 °С)	86	14 (12 – 29)	12
Новый (температура прокатки 1030 °С)	100	0	0

Т а б л и ц а 3

Влияние температуры прокатки шаров из рельсовой стали К76Ф на микроструктуру и твердость после термообработки

Table 3. Influence of rolling temperature of K76F rail steel balls on microstructure and hardness after heat treatment

Температурный режим прокатки	Балл зерна по ГОСТ 5639 – 82		Поверхностная твердость, HRC
	максимальный	средний	
Базовый (температура прокатки 980 °С)	6	6,3	56
Новый (температура прокатки 1030 °С)	5	5,2	56

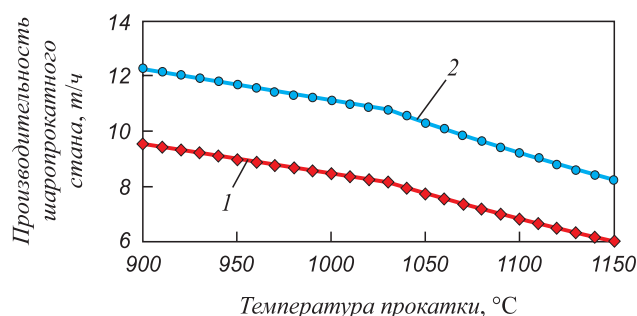


Рис. 5. Влияние температуры прокатки шаров из стали К76Ф на производительность шаропрокатного стана при температуре закалки 780 (1) и 860 °С (2)

Fig. 5. Influence of the rolling temperature of K76F steel balls on performance of a ball rolling mill at quenching temperature of 780 (1) and 860 °C (2)

прокатки мелющих шаров, отличающийся повышенной до 1030 °С температурой деформации. Опытнo-промышленное опробование нового температурного режима прокатки показало повышение ударной стойкости мелющих шаров при его использовании за счет снижения трещинообразования в процессе деформации (табл. 2).

При этом повышение температуры прокатки не привело к значимому увеличению размера зерна и снижению твердости шаров после термообработки (табл. 3).

Выводы

На основании математического моделирования процессов прокатки промежуточных сортовых заготовок и мелющих шаров из отбраковки непрерывно литых заготовок рельсовой стали в программном комплексе DEFORM-2D установлены закономерности влияния параметров деформации на вероятность образования дефектов при прокатке, определяемую максимальным значением критерия Кокрофта-Лэтэма по сечению раската. Применительно к производству сортовых заготовок определено значимое влияние увеличения частных обжатий, повышения частоты кантовок и увеличения температуры прокатки на снижение вероятности образования дефектов при прокатке. Для условий прокатки мелющих шаров на стане поперечно-винтовой прокатки установлено влияние повышения температуры прокатки на уменьшение трещинообразования в процессе деформации.

С использованием полученных результатов моделирования разработан новый температурный режим прокатки мелющих шаров из отбраковки рельсовой стали марки К76Ф, опытнo-промышленное опробование которого в условиях ОАО «Гурьевский металлургический завод» показало увеличение ударной стойкости производимых шаров при их стабильно высокой поверхностной твердости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Крутилин А.Н., Бестужев Н.И., Бестужев А.Н., Каленкович Д.Н. Мелющие тела. Проблемы. Перспективы // Литье и металлургия. 2009. № 4 (53). С. 26–33.

1. Krutilin A.N., Bestuzhev N.I., Bestuzhev A.N., Kalenkovich D.N. Grinding bodies. Problems. Perspective. *Lit'e i metallurgiya*. 2009, no. 4 (53), pp. 26–33. (In Russ.).

2. Рахутин М.Г., Бойко П.Ф. Пути совершенствования методов оценки основных характеристик мелющих шаров // Уголь. 2017. № 12. С. 49–52.
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2017-12-49-52>
3. Aldrich C. Consumption of steel grinding media in mills – A review // Minerals Engineering. 2013. Vol. 49. P. 77–91.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.023>
4. Kotenok V.I., Podobedov S.I. Energy-efficient design of rolls for ball-rolling mills // Metallurgist. 2001. Vol. 45. No. 9-10. P. 363–367. <https://doi.org/10.1023/A:1017920006038>
5. Перетятко В.Н., Климов А.С., Филиппова М.В. Калибровка валков шаропрокатного стана. Сообщение 1 // Известия вузов. Черная металлургия. 2013. Т. 56. № 4. С. 27–30.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2013-4-27-30>
6. Найзабеков А.Б., Мухаметкалиев Б.С., Арбуз А.С., Лежнев С.Н. Снижение расхода стальных мелющих шаров путем улучшения технологии их производства // Вести высших учебных заведений Черноземья. 2016. № 4 (46). С. 78–86.
7. Ефременко В.Г. Металлографический анализ причин разрушения стальных катаных тел для барабанных мельниц // Вестник Приазовского государственного технического университета. 2000. № 9. С. 89–91.
8. Bai X., Jin Y. Heat treatment of wear resistant steel ball for large ball mill // Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals. 2017. Vol. 42. No. 5. P. 193–196. <https://doi.org/10.13251/j.issn.0254-6051.2017.05.040>
9. Lam M.M., Serov A.I., Smyrnov Y.N., Ternavskii A.N., Mykheiev V.V. Production of hard (class V) grinding balls at PJSC “DMPZ” // Steel in Translation. 2017. Vol. 47. No. 5. P. 325–329.
<https://doi.org/10.3103/S0967091217050072>
10. Umucu Y., Deniz V. The effect of ball type in fine particles grinding on kinetic breakage parameters // Inzynieria Mineralna. 2015. Vol. 16. No. 1. P. 197–203.
11. Pater Z., Tomczak J., Bulzak T., Cyganek Z., Andrietti S., Barbelet M. An innovative method for producing balls from scrap rail heads // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. Vol. 97. No. 1-4. P. 893–901.
<https://doi.org/10.1007/s00170-018-2007-9>
12. Tomczak J., Pater Z., Bulzak T. The flat wedge rolling mill for forming balls from heads of scrap railway rails // Archives of Metallurgy and Materials. 2018. Vol. 63. No. 1. P. 5–12.
<https://doi.org/10.24425/118901>
13. Pater Z., Tomczak J., Bulzak T. A cross wedge rolling process for forming 70 mm diameter balls from heads of scrap railway rails // Procedia Manufacturing. 2017. No. 11. P. 466–473.
<https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2017.07.137>
14. Головатенко А.В., Волков К.В., Александров И.В., Кузнецов Е.П., Дорофеев В.В., Сапелкин О.И. Ввод в эксплуатацию универсального рельсобалочного стана и освоение технологии производства рельсов на современном оборудовании в рельсобалочном цехе ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2014. № 6 (1374). С. 32–38.
15. Уманский А.А., Симачев А.С., Думова Л.В. Разработка технологии производства мелющих тел с повышенными эксплуатационными свойствами из отбраковки рельсовых сталей // Черные металлы. 2021. Т. 2021. № 5. С. 57–62.
<https://doi.org/10.17580/chm.2021.05.10>
16. Баранов Н.А., Тулупов О.Н. Производство мелющих шаров из рельсовой стали // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2017. Т. 1. С. 96–99.
17. Харламов А.А., Латаев А.П., Галкин В.В., Уланов П.В. Моделирование обработки металлов давлением с помощью комплекса «DEFORM» // САПР и графика. 2005. № 5. С. 2–4.
18. Оден Дж. Конечные элементы в нелинейной механике сплошных сред. М.: Мир, 2006. 464 с.
19. Kobayashi S., Oh S.-Ik, Altan T. Metal Forming and the Finite-Element Method. Oxford: Oxford University Press, 1989. 333 p.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780195044027.001.0001>
2. Rakhutin M.G., Boyko P.F. Ways to improve assessment methods of the main characteristics of grinding balls. *Ugol'*. 2017, no. 12, pp. 49–52. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18796/0041-5790-2017-12-49-52>
3. Aldrich C. Consumption of steel grinding media in mills – A review. *Minerals Engineering*. 2013, vol. 49, pp. 77–91.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.023>
4. Kotenok V.I., Podobedov S.I. Energy-efficient design of rolls for ball-rolling mills. *Metallurgist*. 2001, vol. 45, no. 9-10, pp. 363–367. <https://doi.org/10.1023/A:1017920006038>
5. Peretyat'ko V.N., Klimov A.S., Filippova M.V. Calibrating roll of the ball-rolling mills. Part 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, vol. 56, no. 4, pp. 27–30. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2013-4-27-30>
6. Naizabekov A.B., Mukhametkaliev B.S., Arbuz A.S., Lezhnev S.N. Reducing the consumption of steel grinding balls by improving their production technology. *Vesti vysshikh uchebnykh zavedenii Chernozem'ya*. 2016, no. 4 (46), pp. 78–86. (In Russ.).
7. Efremenko V.G. Metallographic analysis of the causes of destruction of rolled steel bodies for drum mills. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2000, no. 9, pp. 89–91. (In Russ.).
8. Bai X., Jin Y. Heat treatment of wear resistant steel ball for large ball mill. *Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals*. 2017, vol. 42, no. 5, pp. 193–196. <https://doi.org/10.13251/j.issn.0254-6051.2017.05.040>
9. Lam M.M., Serov A.I., Smyrnov Y.N., Ternavskii A.N., Mykheiev V.V. Production of hard (class V) grinding balls at PJSC “DMPZ”. *Steel in Translation*. 2017, vol. 47, no. 5, pp. 325–329.
<https://doi.org/10.3103/S0967091217050072>
10. Umucu Y., Deniz V. The effect of ball type in fine particles grinding on kinetic breakage parameters. *Inzynieria Mineralna*. 2015, vol. 16, no. 1, pp. 197–203.
11. Pater Z., Tomczak J., Bulzak T., Cyganek Z., Andrietti S., Barbelet M. An innovative method for producing balls from scrap rail heads. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018, vol. 97, no. 1-4, pp. 893–901.
<https://doi.org/10.1007/s00170-018-2007-9>
12. Tomczak J., Pater Z., Bulzak T. The flat wedge rolling mill for forming balls from heads of scrap railway rails. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2018, vol. 63, no. 1, pp. 5–12.
<https://doi.org/10.24425/118901>
13. Pater Z., Tomczak J., Bulzak T. A cross wedge rolling process for forming 70 mm diameter balls from heads of scrap railway rails. *Procedia Manufacturing*. 2017, no. 11, pp. 466–473.
<https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2017.07.137>
14. Golovatenko A.V., Volkov K.V., Aleksandrov I.V., Kuznetsov E.P., Dorofeev V.V., Sapelkin O.I. Commissioning of a universal rail-rolling mill and mastering the technology of rail production on modern equipment in the rail-rolling workshop of JSC EVRAZ ZSMK. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2014, no. 6 (1374), pp. 32–38. (In Russ.).
15. Umanskiy A.A., Simachev A.S., Dumova L.V. Development of technology for production of grinding bodies with improved performance properties from the rail steels rejection. *Chernye metally*. 2021, vol. 2021, no. 5, pp. 57–62. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17580/chm.2021.05.10>
16. Baranov N.A., Tulupov O.N. Production of grinding balls made of rail steel. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki, tekhniki i obrazovaniya*. 2017, vol. 1, pp. 96–99. (In Russ.).
17. Kharlamov A.A., Lataev A.P., Galkin V.V., Ulanov P.V. Modeling of metal forming with “DEFORM” complex. *SAPR i grafika*. 2005, no. 5, pp. 2–4. (In Russ.).
18. Oden J.T. *Finite Elements of Nonlinear Continua*. Dover Publications, 2006, 464 p.
19. Kobayashi S., Oh S.-Ik, Altan T. *Metal Forming and the Finite-Element Method*. Oxford: Oxford University Press, 1989, 333 p.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780195044027.001.0001>

20. Cockcroft M.G., Latham D.J. Ductility and workability of metals // *Journal of the Institute of Metals*. 1968. Vol. 96. P. 33–39.
21. Уманский А.А., Головатенко А.В., Темлянец М.В., Дорофеев В.В. Экспериментальные исследования пластичности и сопротивления деформации хромистых рельсовых сталей // *Черные металлы*. 2019. Т. 2019. № 6. С. 24–28.
22. Уманский А.А., Темлянец М.В., Симачев А.С., Думова Л.В. Исследование влияния микроструктуры непрерывнолитых заготовок рельсовой стали К76Ф на сопротивление пластической деформации // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2020. № 2. С. 32–37.
23. Губанова Н.В., Карелин Ф.Р., Чопоров В.Ф., Юсупов В.С. Исследование процесса прокатки в геликоидальных валках методом математического моделирования в программе DEFORM 3D // *Металлы*. 2011. № 2. С. 24–30.
24. Филиппова М.В., Перетятко В.Н., Сметанин С.В. Усилия и напряжения при прокатке шара // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2016. Т. 59. № 8. С. 587–588. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-8-587-588>
20. Cockcroft M.G., Latham D.J. Ductility and workability of metals. *Journal of the Institute of Metals*. 1968, vol. 96, pp. 33–39.
21. Umansky A.A., Golovatenko A.V., Temlyantsev M.V., Dorofeev V.V. Experimental studies of plasticity and deformation resistance of chromium rail steels. *Chernye metalli*. 2019, vol. 2019, no. 6, pp. 24–28. (In Russ.).
22. Umanskii A.A., Temlyantsev M.V., Simachev A.S., Dumova L.V. Effect of macrostructure of continuously cast K76F rail steel billets on resistance to plastic deformation. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya*. 2020, no. 2, pp. 32–37. (In Russ.).
23. Gubanova N.V., Karelin F.R., Choporov V.F., Yusupov V.S. Study of rolling in helical rolls by mathematical simulation with the DEFORM 3D software package. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, no. 3, pp. 188–193. <https://doi.org/10.1134/S0036029511030074>
24. Filippova M.V., Peretyat'ko V.N., Smetanin S.V. Stresses and strains during rolling of the ball. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 8, pp. 587–588. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-8-587-588>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

Артем Сергеевич Симачев, к.т.н., доцент кафедры «Обработка металлов давлением и металловедение. ЕВРАЗ ЗСМК», Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-9712-3757
E-mail: simachev_as@mail.ru

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

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

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

Artem S. Simachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metal Forming and Metal Science. "EVRAZ ZSMK", Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-9712-3757
E-mail: simachev_as@mail.ru

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

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

А. А. Уманский – формирование структуры статьи, анализ и обобщение результатов моделирования процессов прокатки мелющих шаров, формулирование общих выводов по статье.
А. Б. Юрьев – научное руководство исследованиями, формирование целей и задач исследования.
А. С. Симачев – анализ и обобщение результатов опытно-промышленного опробования нового режима прокатки шаров в условиях ОАО «Гурьевский металлургический завод».
Л. В. Думова – проведение аналитического обзора по материалам исследования во вводной части статьи.

A. A. Umanskii – formation of the article structure, analysis and generalization of the results of modeling the processes of rolling grinding balls, formulation of general conclusions on the article.
A. B. Yur'ev – scientific guidance of the research, formation of the research goals and objectives.
A. S. Simachev – analysis and generalization of the results of pilot testing of a new mode of rolling balls in the conditions of JSC "Guryevskii Metallurgical Plant".
L. V. Dumova – conducting an analytical review based on the research materials in the article introduction.

Поступила в редакцию 19.04.2022
 После доработки 29.04.2022
 Принята к публикации 12.06.2022

Received 19.04.2022
 Revised 29.04.2022
 Accepted 12.06.2022

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., *главный редактор*

Протопопов Е.В., *заместитель главного редактора*

Ивани Е.А., *заместитель главного редактора*

Бащенко Л.П., *заместитель ответственного секретаря*

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

Запольская Е.М., *ведущий редактор*

Киселева Н.Н., *ведущий редактор*

Расенец В.В., *верстка, иллюстрации*

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

Подписано в печать 25.08.2022. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75. Заказ 15529. Цена свободная.

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

IZVESTIYA

FERROUS METALLURGY

DETERMINATION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL MODES FOR OBTAINING MANGANESE ALLOYS FROM POOR CARBONATE AND OXIDE ORES IN A JET-EMULSION UNIT

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING ANNEALING OF COLD-WORKED HIGH-ENTROPY ALLOY $Al_{0.3}CoCrFeNi$

MELTING TIME OF COMPLEX NICKEL-CONTAINING ALLOYS IN LIQUID STEEL

DECARBURIZATION OF PERICLASE-CARBON AND ALUMINUM-PERICLASE-CARBON LADLE REFRACTORIES

CONTROL OF MECHANICAL PROPERTIES OF A HIGH-ENTROPY ALLOY CANTOR $CoCrFeMnNi$

ELASTOPLASTIC PROPERTIES OF TRIBOLOGICAL LAYERS OF $WC - (Fe - Mn - C)$ COMPOSITES FORMED AFTER HIGH-SPEED SLIDING ON STEEL

THERMODYNAMIC MODELING OF METAL REDUCTION IN COPPER-SMELTING SLAGS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF ITS RESULTS

ENERGY EFFICIENCY OF A CONE CRUSHER WITH STOPS

INFLUENCE OF DEFORMATION PARAMETERS ON QUALITY OF BILLETS AND GRINDING BALLS DURING THEIR PRODUCTION FROM REJECTS OF RAIL STEELS