

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

fermet.misis.ru

2023 Том 66 № 4
Vol. No.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Разработка порошковой проволоки системы Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V с присадками углеродфторсодержащего материала и титана

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Исследование влияния режимов комбинированной электромеханической обработки стали марки 40X на ее структуру и твердость

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамическая оценка условий совместного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и отходов металлургических производств



ISSN 0368-0797
eISSN 2410-2091

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Издается с января 1958 г. Выпускается 6 раз в год

2023 Том 66 № 4
Vol. No.

IZVESTIYA FERROUS METALLURGY

Scientific and Technical Journal

Published since January 1958. Issued 6 times a year

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:



Редакционная коллегия:

Г. В. Ашихмин, д.т.н., профессор, ОАО «Ин-т Цветметобработка», г. Москва
С. О. Байсанов, д.т.н., профессор, ХМИ им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан
В. Д. Белов, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва
А. А. Бродов, к.экон.н., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва
Е. П. Вольнкина, д.т.н., советник, ОЮЛ «Кузбасская Ассоциация переработчиков отходов», г. Новокузнецк
С. М. Горбатюк, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва
К. В. Григорович, академик РАН, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
В. Е. Гролов, д.ф.-м.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
А. Н. Дмитриев, д.т.н., профессор, академик РАЕН, академик АИН РФ, г. Екатеринбург
А. В. Дуб, д.т.н., профессор, ЗАО «Наука и инновации», г. Москва
В. И. Жучков, д.т.н., профессор, ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р. Ф. Зингер, д.т.н., профессор, Институт Фридриха-Александра, Германия
М. Зиниград, д.т.н., профессор, Институт Ариэля, Израиль
В. И. Золотухин, д.т.н., профессор, ТулГУ, г. Тула
А. Г. Колмаков, д.т.н., чл.-корр. РАН, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
В. М. Колокольцев, д.т.н., профессор, МГТУ им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск
М. В. Костина, д.т.н., ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
К. Л. Косырев, д.т.н., профессор, АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва
Ю. А. Курганова, д.т.н., профессор, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва
Х. Линн, ООО «Линн Хай Терм», Германия
В. И. Лысак, академик РАН, д.т.н., профессор, ВолгГТУ, г. Волгоград

В соответствии п. 5 Правил формирования перечня ВАК журнал «Известия вузов. Черная металлургия» входит в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, публикация в которых учитывается при защитах кандидатских и докторских диссертаций как индексируемый в МБД.

Главный редактор:

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик РАН, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, НИТУ «МИСИС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН
Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Заместитель главного редактора:

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

Издатель:

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адреса подразделений редакций:

в Москве

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Тел.: +7 (495) 638-44-11 E-mail: ferrous@isis.ru

в Новокузнецке

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

В. П. Мешалкин, академик РАН, д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
Р. Р. Мулюков, д.ф.-м.-н., профессор, чл.-корр. ФГБУН ИПСМ РАН, г. Уфа
С. А. Никулин, д.т.н., профессор, чл.-корр. РАЕН, НИТУ МИСИС, г. Москва
А. Х. Нурумгалиев, д.т.н., профессор, КГИУ, г. Караганда, Республика Казахстан
О. И. Островский, д.т.н., профессор, Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия
Л. Пиетрелли, д.т.н., Итальянское национальное агентство по новым технологиям, энергетике и устойчивому экономическому развитию, Рим, Италия
И. Ю. Пышминцев, д.т.н., РосНИТИ, г. Челябинск
А. И. Рудской, академик РАН, д.т.н., профессор, СПбПУ Петра Великого, г. Санкт-Петербург
Б. А. Сивак, к.т.н., профессор, АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва
Л. М. Симонян, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва
Л. А. Смирнов, академик РАН, д.т.н., профессор, ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург
С. В. Солодов, к.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Н. А. Спирин, д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург
Г. Танг, Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай
М. В. Темлянецев, д.т.н., профессор, СибГИУ, г. Новокузнецк
М. Р. Филонов, д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва
И. В. Чуманов, д.т.н., профессор, ЮУрГУ, г. Челябинск
О. Ю. Шешуков, д.т.н., профессор, УрФУ, г. Екатеринбург
М. О. Шпайдель, д.ест.н., профессор, Швейцарская академия материаловедения, Швейцария
А. Б. Юрьев, д.т.н., ректор, СибГИУ, г. Новокузнецк
В. С. Юсупов, д.т.н., профессор, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Индексирование: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Research Bible, Chemical Abstracts, 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

Founders:



Editor-in-Chief:

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., NUST "MISIS"; Chief Researcher, Institute of Metallurgy UB RAS, Moscow
4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation
National University of Science and Technology "MISIS"

Deputy Editor-in-Chief:

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

Publisher:

National University of Science and Technology "MISIS"

Editorial Office Address:

in Moscow

4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation
National University of Science and Technology "MISIS"
Tel.: +7 (495) 638-44-11
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisis.ru

in Novokuznetsk

42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass
654007, Russian Federation
Siberian State Industrial University
Tel.: +7 (3843) 74-86-28 E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

Editorial Board:

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

Anatolii 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, RANS, A.M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences, 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

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

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. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow

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

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, Sydney, 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.), Advisor, ALE "Kuzbass Association of Waste Processors", Novokuznetsk

Aleksei B. Yur'ev, Dr. Sci. (Eng.), Rector, 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

In accordance with paragraph 5 of the Rules for the formation of the Higher Attestation Commission list journal "Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the list of leading peer-reviewed scientific journals, publication in which is taken into account in the defense of candidate and doctoral dissertations, as indexed in international data bases.

Indexed: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Research Bible, Chemical Abstracts, 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.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Харченко А.С., Сибатуллин М.И., Харченко Е.О., Макарова И.В., Сибатуллин С.К., Бегинюк В.А. Снижение удельного расхода кокса в доменной печи воздействием на зону замедленного теплообмена 394
- Усольцев А.А., Козырев Н.А., Башенко Л.П., Крюков Р.Е., Жуков А.В. Разработка порошковой проволоки системы Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V с присадками углеродфторсодержащего материала и титана 403
- Григорьев С.Н., Мигранов М.Ш., Волосова М.А., Гусев А.С. Спеченные порошковые высокоэнтропийные катоды-мишени для износостойких покрытий .. 410
- Албул С.В., Кобелев О.А., Левицкий И.А. Влияние зоны кольцевой выборки в теплоизолирующей вставке на эффективность ее работы в дутьевом канале воздушной фурмы доменной печи 415

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Симачёв А.С., Осколкова Т.Н., Шевченко Р.А. Исследование влияния режимов комбинированной электромеханической обработки стали марки 40X на ее структуру и твердость 421
- Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Тересов А.Д., Петрикова Е.А., Ефимов М.О. Структура и свойства поверхностного слоя ВЭС после электронно-ионно-плазменной обработки 427
- Панченко М.Ю., Реунова К.А., Нифонтов А.С., Колубаев Е.А., Астафурова Е.Г. Влияние морфологии и объемной доли δ-феррита на водородное охрупчивание нержавеющей стали 08X19H9T, полученной методом электронно-лучевого аддитивного производства 434
- Кругляков А.А., Рогачев С.О., Моляров А.В. Высокотемпературная прочность штамповой стали с регулируемым аустенитным превращением при эксплуатации после закалки и отпуска 442

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

- Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Крутская Т.М., Семенов А.О., Уткин А.В. Карбиды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Карбиды хрома и циркония (обзор) 445
- Якушевич Н.Ф., Протопопов Е.В., Темлянцев М.В., Строкينا И.В. Термодинамическая оценка условий совместного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и отходов металлургических производств 459

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Kharchenko A.S., Sibagatullina M.I., Kharchenko E.O., Makarova I.V., Sibagatullin S.K., Beginyuk V.A. Reduction of specific coke consumption in blast furnace by impact on thermal reverse zone 394
- Usol'tsev A.A., Kozyrev N.A., Bashchenko L.P., Kryukov R.E., Zhukov A.V. Development of flux-cored wire of Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V system with additives of carbon-fluorine-containing material and titanium 403
- Grigor'ev S.N., Migranov M.Sh., Volosova M.A., Gusev A.S. Sintered powder high-entropy target cathodes for wear-resistant coatings 410
- Albul S.V., Kobelev O.A., Levitskii I.A. Effect of ring groove in a heat-insulating insert on efficiency of its work in blast channel of blast furnace tuyere 415

MATERIAL SCIENCE

- Simachev A.S., Oskolkova T.N., Shevchenko R.A. Influence of combined electromechanical processing modes of 40Kh steel on its structure and hardness 421
- Ivanov Yu.F., Shugurov V.V., Teresov A.D., Petrikova E.A., Efimov M.O. Structure and properties of HEA surface layer after electron-ion-plasma processing 427
- Panchenko M.Yu., Reunova K.A., Nifontov A.S., Kolubaev E.A., Astafurova E.G. Effect of morphology and volume fraction of δ-ferrite on hydrogen embrittlement of stainless steel produced by electron beam additive manufacturing 434
- Kruglyakov A.A., Rogachev S.O., Molyarov A.V. High-temperature strength of die steel with regulated austenitic transformation during exploitation after quenching and tempering 442

**PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES**

- Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Krutskaya T.M., Semenov A.O., Utkin A.V. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 2. Chromium and zirconium carbides 445
- Yakushevich N.F., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Strokin I.V. Thermodynamic assessment of conditions for co-reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and waste from metallurgical enterprises 459

СОДЕРЖАНИЕ (продолжение)

CONTENTS (Continuation)

- Шартдинов Р.Р., Бабенко А.А., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н.** Физические свойства и структура борсодержащих шлаков восстановительного периода АКР-процесса 471
- Сулеймен Б., Салихов С.П., Шарипов Ф.Ш., Рощин В.Е.** Селективное твердофазное восстановление железа в фосфоритных оолитовых рудах 479

- Shartdinov R.R., Babenko A.A., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N.** Physical properties and structure of boron-containing slags during reduction period of AOD process 471
- Suleimen B., Salikhov S.P., Sharipov F.Sh., Roshchin V.E.** Selective solid-phase reduction of iron in phosphorous oolite ores 479

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

**INNOVATIONS IN METALLURGICAL
INDUSTRIAL AND LABORATORY
EQUIPMENT, TECHNOLOGIES
AND MATERIALS**

- Лехов О.С., Михалев А.В., Непряхин С.О.** Напряженное состояние системы заготовка – оправка при получении стальной полой заготовки на установке непрерывного литья и деформации. Часть 1 485
- Левшин Г.Е.** Исследование электромагнитных печей с С-образным магнитопроводом 492

- Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Nepryakhin S.O.** Stressed state of the billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 1 485
- Levshin G.E.** Investigation of electromagnetic furnaces with a C-shaped magnetic core 492

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**ECONOMIC EFFICIENCY
OF METALLURGICAL PRODUCTION**

- Глушакова О.В., Черникова О.П.** Институционализация ESG-принципов на международном уровне и в Российской Федерации, их влияние на деятельность предприятий черной металлургии. Часть 2 498

- Glushakova O.V., Chernikova O.P.** Institutionalization of ESG-principles at the international level and in the Russian Federation, their impact on ferrous metallurgy enterprises. Part 2 498



УДК 669.162.263

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-394-402

Оригинальная статья
Original article

СНИЖЕНИЕ УДЕЛЬНОГО РАСХОДА КОКСА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗОНУ ЗАМЕДЛЕННОГО ТЕПЛООБМЕНА

А. С. Харченко¹, М. И. Сибгатуллина¹, Е. О. Харченко¹, И. В. Макарова¹,
С. К. Сибгатуллин¹, В. А. Бегинюк²¹ Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (Россия, 455000, Челябинская обл., Магнитогорск, пр. Ленина, 38)² ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (Россия, 455000, Челябинская обл., Магнитогорск, ул. Кирова, 93)

✉ as.mgtu@mail.ru

Аннотация. На доменной печи ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» удельный расход кокса снижали воздействием на зону замедленного теплообмена (ЗТ), увеличивая потребление природного газа выше 120 м³/т чугуна в условиях повышенной реакционной способности и пониженной горячей прочности кокса. В первой паре периодов рост CRI от 38,4 до 39,3 % с уменьшением CSR от 36,3 до 34,6 % осуществили одновременно с увеличением отношения расходов природного газа и всего поступающего в печь кислорода от 0,43 до 0,45 путем повышения удельного расхода газа от 123,2 до 133,5 м³/т чугуна. Применение комплекса действий увеличило протяженность зоны замедленного теплообмена в сторону колошника на 1,9 % при неизменном ее расположении по нижней части. Уменьшение потребления тепла в ЗТ увеличило разность температур газа и материалов в среднем на 36 °С. Во второй паре периодов потребление природного газа довели до 143,9 м³/т чугуна при снижении содержания кислорода в дутье с 27,6 до 27,0. Это сопровождалось следующими изменениями рассматриваемых процессов: увеличением протяженности ЗТ в сторону колошника на 2,6 % и отдаленности от фурменного очага на 3,4 %; повышением степени восстановления углеродом с 32,0 до 33,3 %; незначительным (в среднем 0,3 °С) ростом разности температур газа и материалов в зоне ЗТ. В первой паре периодов уменьшение удельного расхода кокса составило 4,7 кг/т чугуна с повышением производительности печи на 27 т/сут. Условия и ход процессов второй пары обеспечили уменьшение удельного расхода кокса на 1,6 кг/т чугуна и привели к снижению производства чугуна на 41 т/сут.

Ключевые слова: доменная плавка, кокс, чугун, природный газ, теплообмен**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МД-1064.2022.4.**Для цитирования:** Харченко А.С., Сибгатуллина М.И., Харченко Е.О., Макарова И.В., Сибгатуллин С.К., Бегинюк В.А. Снижение удельного расхода кокса в доменной печи воздействием на зону замедленного теплообмена. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4): 394–402. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-394-402>

REDUCTION OF SPECIFIC COKE CONSUMPTION IN BLAST FURNACE BY IMPACT ON THERMAL REVERSE ZONE

A. S. Kharchenko¹, M. I. Sibagatullina¹, E. O. Kharchenko¹, I. V. Makarova¹,
S. K. Sibagatullina¹, V. A. Beginyuk²¹ Nosov Magnitogorsk State Technical University (38 Lenina Ave., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region 455000, Russian Federation)² PJSC “Magnitogorsk Metallurgical Plant” (93 Kirova Str., Magnitogorsk, Chelyabinsk Region 455000, Russian Federation)

✉ as.mgtu@mail.ru

Abstract. At the blast furnace of PJSC “Magnitogorsk Metallurgical Plant” (MMK), the specific consumption of coke was reduced by impact on thermal reverse zone (TRZ) by increasing the consumption of natural gas above 120 m³/t of cast iron under conditions of increased reactivity and reduced hot strength of coke. In the first pair of periods, an increase in CRI from 38.4 to 39.3 % with a decrease in CSR from 36.3 to 34.6 % was accompanied by an increase in the ratio of natural gas consumption and total oxygen entering the furnace from 0.43 to 0.45 by increasing the specific gas consumption from 123.2 to 133.5 m³/t of cast iron. The set of actions increased the TRZ length towards the blast-furnace mouth by 1.9 % with its unchanged location along the lower part. Reducing the heat consumption in the TRZ increased the temperature difference between gas and materials there by an average of 36 °C. In the second pair of periods, the consumption of natural gas was 143.9 m³/t of cast iron with a decrease in the oxygen content in the blast from 27.6 to 27.0. They were accompanied by the following changes in the processes under consideration: an increase in the

length of the TRZ towards the blast-furnace mouth by 2.6 % and the distance from the tuyere hearth by 3.4 %, an increase in the degree of carbon reduction from 32.0 to 33.3 %, an insignificant (on average 0.3 °C) increase in the temperature difference of gas and materials in the TRZ. In the first pair of periods, reduction in the coke specific consumption was 4.7 kg/t of cast iron with an increase in furnace productivity by 27 t/day. Conditions and course of the processes of the second pair ensured a decrease in the coke specific consumption by 1.6 kg/ton of cast iron and led to a decrease in cast iron production by 41 t/day.

Keywords: blast furnace smelting, coke, cast iron, natural gas, heat transfer

Acknowledgements: The article was supported by a grant of the President of the Russian Federation No. MD-1064.2022.4.

For citation: Kharchenko A.S., Sibagatullina M.I., Kharchenko E.O., Makarova I.V., Sibagatullin S.K., Beginyuk V.A. Reduction of specific coke consumption in blast furnace by impact on thermal reverse zone. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):394–402.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-394-402>

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня актуальным остается вопрос определения рациональных параметров комбинированного дутья при проведении доменной плавки в соответствии с задачами развития черной металлургии [1–4]. Рассмотрение совместного использования восстановительных добавок в виде природного газа и пылеугольного топлива при отношении их расхода к расходу технологического кислорода в пределах 0,9 – 1,2 показало стабилизацию теоретической температуры горения и других параметров процесса. Степени прямого и косвенного восстановлений являются существенными факторами этих процессов [5]. При анализе работы доменных печей ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) дополнительно подтвердилась значительная роль реакционной способности и горячей прочности кокса [6]. Применительно к доменным печам Японии является важной оценка начальной температуры газификации углеродистых материалов при формировании зоны замедленного теплообмена (ЗЗТ). Для снижения выбросов оксида CO₂ в работе [7] рассмотрено вдувание водорода в качестве восстановителя вместо углерода, что обеспечивает одновременное повышение эффективности восстановления газообразным оксидом СО. Получено, что снижение выбросов оксида СО₂ из доменной печи обеспечивается в диапазоне концентраций водорода до 20 %.

В работах [8–11] показана важная роль математических моделей из-за дефицита информации о таких параметрах процессах, как температура, давление, степень восстановления по высоте печи. В этих разрабатываемых и внедряемых математических моделях существенна роль процессов, начинающихся и развивающихся в ЗЗТ, обеспечивающих значительное повышение степени восстановления железа. Согласуется с этим кинетическое моделирование, в котором заложена оценка действия зоны замедленного теплообмена на работу доменной печи [7]. Рассмотрено влияние температуры загружаемых материалов, их восстановимости и давления газов в колошниковом пространстве на результаты доменной плавки. Установлено, что снижению температуры начала ЗЗТ соответствует более высокая степень использования газов в печи [9]. В работе [12]

было выявлено снижение удельного расхода кокса с увеличением времени пребывания опускающихся материалов в ЗЗТ. Снижали удельный расход кокса на 3,6 кг/т чугуна [13] уменьшением выноса тепла из зоны $W_{\text{ш}}/W_{\text{г}} \geq 1$ в зону с $W_{\text{ш}}/W_{\text{г}} < 1$ (где $W_{\text{ш}}$ и $W_{\text{г}}$ – теплоемкость потоков шихты и газа). В пределах ступени замедленного теплообмена ($W_{\text{ш}} \approx W_{\text{г}}$) температура уменьшилась на 2,5 °C, а разность температур газа и шихты – на 1,3 °C.

При рассмотрении рациональных решений по доменным печам на ПАО «ММК» обнаружена существенная роль реакционной способности и горячей прочности кокса применительно к корректировке потребления природного газа [6], которая является дополнительной к ранее изученным проявлениям [14–19]. При помощи теоретических и экспериментальных исследований показана важность температурных границ между областями непрямого, смешанного и прямого восстановлений [14]. Величины, характеризующие эти границы, взаимосвязаны как со скоростью восстановления оксидов газами СО, Н₂, так и со скоростью газификации углерода газообразными продуктами восстановления СО₂, Н₂О [16].

В лабораторных экспериментах с созданием условий по температуре и времени пребывания шихты как в верхней части шахты доменной печи сопоставляли древесный уголь и кокс по влиянию на степень восстановления агломерата газом, содержащим 29 % СО, 2 % Н₂, 60 % N₂ [16]. Получены следующие результаты:

Температура, °C	600	700	750	800	850	900
Продолжительность нагрева, мин	37	72	107	132	150	165
Степень восстановления по удаляемому кислороду, %:						
при применении древесного угля	2	8	17	24	32	67
при применении кокса	1,5	6	15	20	22	25

Согласно этим данным при температурах, соответствующих интенсивному теплообмену в верхней части печи (до 750 °C), приращение степени восстановления было незначительным, изменений в реакционной спо-

способности топлива почти не наблюдали, отходящий газ содержал 10,4 – 10,8 % CO₂. При температурах, соответствующих началу и развитию зоны замедленного теплообмена (более 750 °С), происходило взаимодействие части оксида CO₂ с углеродом топлива, приводящее к образованию оксида СО. Формирование оксида СО древесным углем (топливом, имеющим повышенную реакционную способность) действовало на увеличение степени восстановления агломерата сильнее, чем формирование его коксом. Такое действие было важным при улучшении хода доменного процесса повышением расхода природного газа [18].

Экспериментами с исследованием проб кокса, отобранных из опытной доменной печи, выявлено четыре направления действия реакционной способности, результирующим эффектом которых является возможность снижения удельного расхода кокса и увеличения интенсивности по дутью с повышением способности его углерода реагировать с оксидом CO₂ [20 – 22]. Реализация этого в промышленных условиях может проводиться с привлечением технического зрения для верха и низа доменной печи [23 – 29] и представлений об электронной теории восстановления железа из оксидов [30; 31].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Используя данные работ [1 – 31], на доменной печи полезным объемом 1370 м³ реализовали снижение удельного расхода кокса, эффективно воздействуя для этого на ЗЗТ путем увеличения удельного расхода природного газа при повышении и понижении реакционной способности кокса CRI совместно с изменением горячей прочности CSR в противоположном направлении. Наиболее существенные характеристики работы печи представлены на рис. 1 – 4.

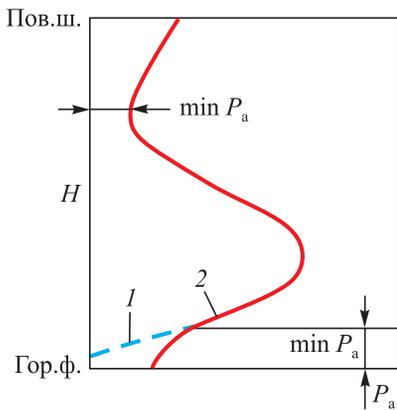


Рис. 1. Вертикальное давление материалов от поверхности шихты (Пов. ш.) по высоте печи (H) до горизонта фурм (Гор. ф.):

1 – над рыхлой частью фурменного очага; 2 – в среднем по печи

Fig. 1. Vertical pressure of materials from charge surface (Пов. ш.) along the furnace height (H) to tuyeres' horizon (Гор. ф.):

1 – over loose part of tuyere hearth; 2 – on average in the furnace

Характер изменения вертикального давления (активного веса P_a) материалов по высоте и сечению печи представлен на рис. 1 и 2.

Характер изменения средних температур по высоте доменной печи показан на рис. 3, а по радиусу – на рис. 4 и 5 на основании работ [14; 17; 22].

При температурах ниже 850 – 900 °С теплоемкость потока газа превышает теплоемкость потока шихты

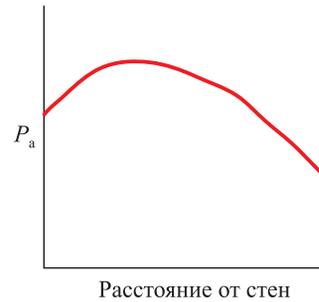


Рис. 2. Вертикальное давление материалов от футеровки до оси доменной печи

Fig. 2. Vertical pressure of materials from lining to the blast furnace axis

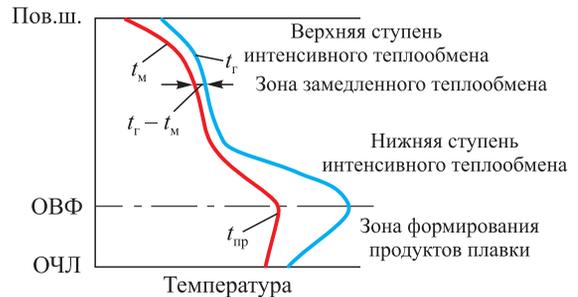


Рис. 3. Схема изменения температур материалов (t_м) и газов (t_г) по высоте доменной печи:

ОВФ – ось воздушных фурм; ОЧЛ – ось чугунных леток; t_{пр} – температура продуктов плавки

Fig. 3. Scheme of temperature changes of materials (t_м) and gases (t_г) along the blast furnace height:

ОВФ – axis of the air tuyeres; ОЧЛ – axis of the cast iron notch; t_{пр} – temperature of the smelting products

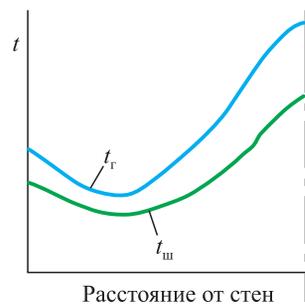


Рис. 4. Схема изменения температур шихты (t_ш) и газов (t_г) от стен до оси доменной печи

Fig. 4. Diagram of changes in temperatures of the charge (t_ш) and gases (t_г) from walls to axis of the blast furnace

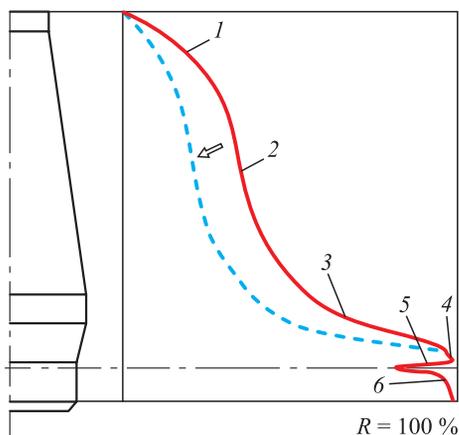


Рис. 5. Характер изменения степени восстановления по высоте доменной печи

Fig. 5. Nature of changes in reduction degree along the blast furnace height

($W_r > W_{ш}$), а соотношение $W_{ш}/W_r$ находится в пределах 0,7 – 0,9. Избыточное количество тепла в верхней ступени теплообмена, не потребляемое шихтой, обеспечивает расходование некоторого количества тепла в этой зоне на низкотемпературные процессы без увеличения количества загружаемого кокса. В частности, не требуется дополнительный кокс на испарение влаги.

Доля кислорода всех оксидов, удаляемых из загруженных материалов всеми восстановителями, представлена на рис. 5 (где 1 – ускоренное восстановление в верхней части доменной печи, которую обеспечивают малые химические прочности Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ; 2 – восстановление в условиях зоны замедленного теплообмена, наиболее благоприятных для реакций $FeO + CO = Fe + CO_2$ и $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ (в этой зоне на единицу изменения температуры приходится высокая степень восстановления); 3 – ускоренное восстановление за счет интенсивности прямого его развития ($FeO + C = Fe + CO$); 4 – замедление восстановления из-за его приближения к завершению (мало остается недовосстановленных оксидов); 5 – уменьшение степени восстановления, обусловленное окислением продуктов плавки в фурменных очагах; 6 – быстрое восстановление ранее окисленных в фурменных очагах элементов (преимущественно железа); сплошная линия относится к современным условиям; штриховая – к дальнейшему развитию технологии доменной плавки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На доменной печи ПАО «ММК» обеспечивали снижение удельного расхода кокса увеличением степени использования водорода и степени восстановления им железа из оксида FeO путем воздействия на зону замедленного теплообмена, повышая потребление природного газа выше 120 м³/т чугуна. Исследовали два парных периода: I и II – первая пара, III и IV – вторая пара.

Составляющие пар были смежными между собой длительностью (преимущественно) семь суток в каждом режиме.

Периоду I первой пары в исходных условиях соответствовал расход природного газа 123,2 м³/т чугуна. При содержании кислорода в дутье 27,2 % отношение расходов газа и кислорода составило 0,43 (табл. 1). Во второй паре (базовый период III) эти величины составляли 135,8 м³/т чугуна; 27,6 % и 0,47 соответственно.

В обеих парах периодов повысились масса газовой смеси на одну фурму, ее кинетическая энергия истечения, протяженность рыхлой части фурменного очага. Все указанные параметры изменялись более существенно в первой паре периодов.

Горячая прочность кокса CSR в базовых условиях первой пары периодов составила 36,3 %, а его реакционная способность CRI = 38,4 %, увеличившись в обновленном режиме плавки на 0,9 %; в базовых условиях второй пары CSR = 39,5 %; CRI = 39,1 %; с вариантом снижения CRI до 37,8 %, то есть на 1,3 % (табл. 2).

В периоде II по сравнению с периодом I, в условиях уменьшения CSR от 36,3 до 34,6 % и роста CRI от 38,4 до 39,3 %, увеличили отношение расходов природного газа и всего поступающего в печь кислорода от 0,43 до 0,45 путем повышения удельного расхода газа от 123,2 до 133,5 м³/т чугуна. При этом содержание кислорода в дутье увеличили от 27,2 до 28,4 %. Такие действия повысили степень восстановления водородом от 31,9 до 37,2 % (табл. 3), а степень его использования – от 45,3 до 48,8 % с увеличением протяженности ЗЗТ в сторону колошника на 1,9 % при неизменном ее расположении по нижней части. Существенное уменьшение степени восстановления углеродом (с 30,7 до 24,4 %) снизило потребление тепла в ЗЗТ, увеличив разность температур $t_r - t_{ш}$ (рис. 3) в среднем на 36 °С.

В периоде IV по сравнению с периодом III основными действовавшими факторами по условиям плавки являлись:

- увеличение расхода природного газа с 135,8 до 143,9 м³/т чугуна;
- снижение содержания кислорода в дутье с 27,6 до 27,0 %;
- увеличение отношения расходов природного газа и всего поступающего в печь кислорода от 0,47 до 0,51;
- уменьшение CRI с 39,1 до 37,8 %;
- увеличение CSR с 39,5 до 40,2 %.

В результате изменения рассматриваемых процессов в периоде IV по сравнению с периодом III были следующими:

- увеличение протяженности ЗЗТ в сторону колошника на 2,6 % и отдаленности от фурменного очага на 3,4 %;
- повышение степени восстановления углеродом с 32,0 до 33,3 %;
- незначительный (в среднем 0,3 °С) рост разности температур $t_r - t_{ш}$ (рис. 3).

Параметры дутья и колошниковога газа

Table 1. Parameters of the blast and blast-furnace gas

Показатель	Значение показателя в период			
	I	II	III	IV
Расход:				
дутья, м ³ /т чугуна	1044	1056	1053	1087
природного газа м ³ /т чугуна	123,2	133,5	135,8	143,9
Давление горячего дутья, кПа	271	272	269	272
Температура дутья, °С	1155	1152	1154	1154
Расход водяного пара, г/м ³	3,13	3,72	2,21	1,99
Содержание кислорода, %	27,2	28,4	27,6	27,0
Отношение расходов природного газа и общего количества кислорода	0,43	0,45	0,47	0,51
Степень использования, %:				
СО	42,6	42,5	42,8	42,0
Н ₂	45,3	48,8	43,5	44,3
Температура газа в газоотводах, °С	235	246	217	233
Давление колошниковога газа (изб.), кПа	141,8	142,2	141,9	142,0
Уровень засыпи фактический, м	1,73	1,87	1,69	1,65
Температура газа по радиусу, °С:				
на периферии ($T_{пер}$)	247	263	233	264
в рудном гребне ($T_{гр}$)	213	234	196	218
в центре печи ($T_{ц}$)	384	370	390	410
Динамический напор газа на пустое сечение печи в рабочих условиях по температуре и давлению, н/м ² :				
на колошнике	2,05	2,26	2,12	2,25
в распаре	0,98	1,04	1,05	1,08
в верхней части горна	1,30	1,45	1,39	1,42

Показатели качества шихтовых материалов

Table 2. Quality indicators of the charge materials

Показатель	Значение показателя в период			
	I	II	III	IV
Содержание фракции 0 – 5 мм в агломерате, %	8,47	9,34	8,35	8,23
Содержание золы в коксе, %	12,57	12,64	12,52	12,58
Холодная прочность кокса, %:				
M10	8,13	8,11	8,06	7,83
M25	87,62	87,82	87,47	87,67
Горячая прочность кокса CSR, %	36,3	34,6	39,5	40,2
Реакционная способность CRI, %	38,4	39,3	39,1	37,8

Полученные основные характеристики тепловой работы по зонам, сопровождающие эти изменения, представлены в табл. 4.

По регистрируемым параметрам понизилась температура в осевой зоне колошника на 14 °С в периоде II

по сравнению с периодом I и повысилась на 20 °С в периоде IV по сравнению с периодом III (табл. 1).

Комплекс изменений в ходе процессов, в том числе отражающихся в соотношениях $T_{пер}/T_{гр}$, $T_{пер}/T_{ц}$, $T_{ц}/T_{гр}$, уменьшил удельный расход кокса

Показатели распределения восстановления

Table 3. Reduction distribution indicators

Показатель	Значение показателя в период			
	I	II	III	IV
Соотношение степеней использования H_2 и CO	1,06	1,15	1,02	1,05
Степень восстановления Fe из FeO различными восстановителями, %:				
углеродом	30,7	24,4	32,0	33,3
оксидом углерода CO	37,4	38,4	34,6	30,8
водородом	31,9	37,2	33,4	35,9

Показатели потребления тепла

Table 4. Heat consumption indicators

Показатель	Значение показателя в период			
	I	II	III	IV
Соотношение теплоемкостей потоков шихты и газа:				
в верхней ступени интенсивного теплообмена	0,756	0,742	0,777	0,757
в нижней ступени интенсивного теплообмена	1,763	1,763	1,715	1,656
Суммарный расход тепла на проведение всех процессов в определяющей расход кокса зоне (Q_s), МДж/т чугуна	2663	2759	2650	2643

Основные технологические показатели работы печи

Table 5. Main technological indicators of the furnace

Показатель	Значение показателя в период			
	I	II	III	IV
Длительность периода, сут.	7	6	7	7
Удельный расход кокса сухого, кг/т чугуна	434,9	430,2	437,5	435,9
Отношение удельных расходов твердого ($K_{удл}$) и газообразного ($ПГ_{уд}$) топлив, кг/м ³	3,53	3,15	3,22	3,06
Производительность, т/сут	3467	3490	3512	3471
Расход, кг/т чугуна:				
сырьевых материалов	1694	1681	1678	1665
в том числе				
кварцита	2,4	34,8	0,0	44,2
марганцевой руды	23,7	18,1	23,9	13,0
Доля окатышей от ЖРС, %	34,1	31,1	37,7	39,6
Рудная нагрузка, т/т	3,895	3,889	3,835	3,782
Содержание Fe в шихте, %	57,32	57,77	57,86	58,32

в периоде II по сравнению с периодом I от 434,9 до 430,2 кг/т чугуна, а в периоде IV по сравнению с периодом III от 437,5 до 435,9 кг/т чугуна (табл. 5). В первой паре периодов повысилась производительность печи на 27 т/сут.; условия и ход процессов вто-

рой пары привели к снижению производства чугуна на 41 т/сут. (табл. 5).

Смещение процесса газификации углерода кокса в периоде II по сравнению с периодом I уменьшило коэффициент сопротивления шихты и продуктов ее

переработки движению газа в нижней части заплечиков (рис. 1, зона минимального значения P_a) на 6,9 % и позволило вести плавку при увеличенной на 11,5 % подъемной силе газового потока (табл. 1). Перемещение области газификации углерода кокса в периоде IV по сравнению с периодом III в область пониженных температур уменьшило удельный расход кокса и скорость процессов, что, в свою очередь, снизило производительность печи (табл. 5).

Выводы

Параметры (протяженность, расположение по высоте, температура, разность температур между поднимающимися газами и опускающимися материалами) ЗЗТ доменной печи существенно влияют на удельный расход кокса. Формирование ЗЗТ обеспечивают параметры шихты и дутья, в которых важными являются реакционная способность (CRI) и горячая прочность (CSR) кокса, расходы природного газа и технологического кислорода.

На доменной печи ПАО «ММК» провели плавки, результаты которых характеризовали двумя парами периодов, первый в каждом из которых являлся базовым, а второй опытным.

Первая пара периодов отражает увеличение потребления природного газа от 123,2 до 133,5 м³/т чугуна с увеличением высоты ЗЗТ в сторону колошника на 1,9 % при неизменном ее расположении в нижней части, увеличении градиента температур газа и материалов на 36 °С. Вторая пара периодов характеризует увеличение потребления природного газа от 135,8 до 143,9 м³/т чугуна с увеличением протяженности ЗЗТ в сторону колошника на 2,6 % и отдаленности от фурменного очага на 3,4 % при незначительном (в среднем 0,3 °С) росте разности температур газа и материалов в ЗЗТ.

Условия и ход процессов первой пары периодов уменьшили удельный расход кокса на 4,7 кг/т чугуна с повышением производительности печи на 27 т/сут. Во второй паре они дали снижение удельного расхода кокса на 1,6 кг/т чугуна и сокращение производства чугуна на 41 т/сут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Григорович К.В. Металлургия XXI века: вызовы и задачи модернизации отрасли в РФ. В кн.: *Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП 2022). Сборник трудов международной научной конференции имени академика А.М. Самарина*. Выкса: Изд-во АО «Выксунский металлургический завод»; 2022:37–44.
2. Еланский Д.Г. Безуглеродная черная металлургия – пути и их стоимость. В кн.: *Сборник трудов. XVI Международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металлов*. Екатеринбург; 2021:51–56.
3. Неделин С.В. Перспективы развития черной металлургии с учетом экологических ограничений. В кн.: *Сборник трудов*.

дов. XVI Международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металлов. Екатеринбург; 2021:38–44.

4. Торохов Г.В., Травянов А.Я., Голубев О.В., Черноусов П.И. Современное состояние и перспективы металлургии железа. В кн.: *Сборник трудов. XVI Международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металлов*. Екатеринбург; 2021:26–37.
5. Черноусов П.И., Серегин С.Н., Гришин Р.Е., Чикалова А.Н. Исследование доменного процесса с применением многокомпонентного дутья. *Черные металлы*. 2021;(12):4–10.
Chernousov P.I., Seregin S.N., Grishin R.E., Chikalova A.N. Investigation of blast-furnace process with multi-component blast. *Chernye metally*. 2021;(12):4–10. (In Russ.).
6. Харченко А.С., Сибатуллин С.К., Павлов А.В., Полинов А.А. Рациональные технологические решения при производстве чугуна в доменных печах ПАО «ММК». *Черные металлы*. 2021;(12):10–15.
Kharchenko A.S., Sibagatullin S.K., Pavlov A.V., Polinov A.A. Rational technological solutions for production of cast iron in blast furnaces of PJSC MMK. *Chernye metally*. 2021;(12):10–15. (In Russ.).
7. Yokoyava Hirokazu, Kasai Eiki, Naitou Masaaki. Reduction of CO₂ emissions from blast furnace applying reactive coke agglomerate and hydrogen reduction. *Tetsu-to-Hagane*. 2022;108(6):335–342.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-118>
8. Дмитриев А.Н., Витькина Г.Ю., Алекторов Р.В., Золотых М.О., Вязникова Е.А. Предложения по использованию информационных технологий при совершенствовании доменного процесса. В кн.: *Международный форум. Диалог металлургов: Прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения. 21-22 апреля*. Москва; 2022:11–14.
9. Dmitriev A.N., Vitkina G.Yu., Chesnokov Yu.A. Mathematical modeling and practical tasks solution of blast furnace smelting and adjacent repartitions. *Proceeding of Shechtman International Symposium*. 2016;3:369–376.
10. Dmitriev A.N., Chesnokov Yu.A., Chen K., Ivanov O.Yu., Zolotykh M.O. Monitoring the wear of the refractory lining in the blast-furnace hearth. *Steel in Translation*. 2013;43(11): 732–739. <https://doi.org/10.3103/S0967091213110041>
11. Dmitriev A.N., Chesnokov Yu.A., Chen K., Ivanov O.Yu., Zolotykh M.O. New monitoring system of firebrick lining deterioration of blast furnace devil in metallurgical plants of China. *Advanced Materials Research*. 2013; 834-836:939–943. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.834-836.939>
12. Стефанович М.А., Баертуев А.А., Сибатуллин С.К. Роль оптимизации доменного процесса при применении комбинированного дутья. В кн.: *Проблемы автоматизированного управления доменным производством*. Киев: Институт автоматизики; 1973;3:31–32.
13. Сибатуллин С.К., Харченко А.С., Миникаев С.Р., Игликова У.Ж., Полинов А.А., Гушин Д.Н. Исследование влияния ввода железомagneзиальной руды в агломерационную шихту на показатели доменной плавки. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2020;76(9):910–920.
Sibagatullin S.K., Kharchenko A.S., Minikaev S.R., Iglukova U.Zh., Polinov A.A., Gushchin D.N. Study of influence

- of iron-magnesia ore addition to sinter charge on blast furnace heat indices. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2020;76(9):910–920. (In Russ.).
14. Gurin I., Spirin N., Lavrov V. Automated information system for control and diagnostics of the blast furnace slag mode. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2022;857:256–264. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94202-1_25
 15. Спири́н Н.А., Лавров В.В., Рыболовлев В.Ю., Шнайдер Д.А., Краснобаев А.В., Гури́н И.А. Цифровая трансформация пирометаллургических технологий: состояние, научные проблемы и перспективы развития. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(8):588–598. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-588-598>
Spirin N.A., Lavrov V.V., Rybolovlev V.Yu., Shnaider D.A., Krasnobaev A.V., Gurin I.A. Digital transformation of pyrometallurgical technologies: State, scientific problems and prospects of development. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021;64(8):588–598. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-8-588-598>
 16. Гольдштейн Н.Л., Златоустовский Д.М., Зверева Н.Н. и др. Реакционная способность кокса в доменной печи. *Сталь*. 1975;(11):977–981.
Gol'dshtein N.L., Zlatoustovskii D.M., Zvereva N.N., etc. Reactivity of coke in a blast furnace. *Stal'*. 1975;(11):977–981. (In Russ.).
 17. Бабарыкин Н.Н. *Теория и технология доменного процесса: Учебное пособие*. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ»; 2009:257.
 18. Сибгатуллин С.К., Харченко А.С., Селиванов В.Н., Бегинюк В.А., Чернов В.П. Совершенствование хода доменного процесса повышением расхода природного газа по газодинамике в верхней ступени теплообмена. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2017;15(1):37–44. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-1-37-44>
Sibagatullin S.K., Kharchenko A.S., Selivanov V.N., Beginyuk V.A., Chernov V.P. Improving the blast furnace process by raising the natural gas flow rate in the upper heat exchnage stage. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*. 2017;15(1):37–44. (In Russ.). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-1-37-44>
 19. Дмитриев А.Н., Спири́н Н.А. Использование современных информационных технологий для анализа и контроля доменного процесса. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2014;1(1369):21–25.
Dmitriev A.N., Spirin N.A. Use of modern information technologies to analyze and control the blast-furnace process. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2014;1(1369):21–25. (In Russ.).
 20. Abas R.A., Jakobson A., Hayashi M., etc. Studies on graphitisation of blast coke by X-ray diffraction analysis and thermal diffusivity measurements. *Steel Research International*. 2006;77(11):763–769. <https://doi.org/10.1002/srin.200606460>
 21. Natsui T., Sunahara K., Ujisawa Y. Effects of gasification and smelting reduction on coke. *Tetsu-to-Hagane*. 2008;92(12):841–848. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.92.12_841
 22. Mousa E., Senk D., Babich A. Reduction of pellets-nut coke mixture under simulating blast furnace conditions. *Steel Research International*. 2010;81(9):706–715. <https://doi.org/10.1002/srin.201000047>
 23. Spirin N., Onorin O., Istomin A. Prediction of blast furnace thermal state in real-time operation. *Solid State Phenomena*. 2020;299:518–523. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.518>
 24. Spirin N.A., Rybolovlev V.Yu., Lavrov V.V., Shnaider D.A., Krasnobaev A.V., Onorin O.P. Improving metallurgical information systems: blast-furnace applications. *Steel in Translation*. 2019;49(2):118–122. <https://doi.org/10.3103/S0967091219020141>
 25. Pavlov A.V., Polinov A.A., Spirin N.A., Onorin O.P., Lavrov V.V., Gurin I.A. Decision-making support in blast-furnace operation. *Steel in Translation*. 2019;49(3):185–193. <https://doi.org/10.3103/S0967091219030082>
 26. Teng Z., Cheng S., Du P., Guo X. Mathematical model of burden distribution for the bell-less top of a blast furnace. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013;20(7):620–626.
 27. Jiménez J., Mochón J., Sainz de Ayala J. Mathematical model of gas flow distribution in a scale model of a blast furnace shaft. *ISIJ International*. 2004;44(3): 518–526. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.518>
 28. Sibagatullin S.K., Kharchenko A.S., Logachev G.N. The rational mode of nut coke charging into the blast furnace by compact trough-type charging device. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2016;86:531–537. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8184-x>
 29. Харченко А.С., Сибгатуллин С.К., Колосов А.В. Использование нейросетевого моделирования для изучения газодинамического режима в нижней части доменной печи в условиях ее работы с коксовым орешком. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2011;54(11):23–26.
Kharchenko A.S., Sibagatullin S.K., Kolosov A.V. Neuro-network modeling application for study of gas dynamics mode at down part of blast furnace, working with uniformly sized coke. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011;54(11):23–26. (In Russ.).
 30. Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П. Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(5):407–417. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-407-417>
Roshchin V.E., Gamov P.A., Roshchin A.V., Salikhov S.P. Electron theory of metals reduction: Theory and methods of metals extraction from various types of ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(5):407–417. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-407-417>
 31. Смирнов К.И., Гамов П.А., Рощин В.Е. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020;63(2):116–121. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-116-121>
Smirnov K.I., Gamov P.A., Roshchin V.E. Distribution of solid-phase reduction of iron in a layer of ilmenite concentrate. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020;63(2):116–121. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-2-116-121>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Сергеевич Харченко, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой металлургии и химических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

ORCID: 0000-0002-0454-6399

E-mail: as.mgtu@mail.ru

Маргарита Ильдаровна Сибатуллина, аспирант кафедры металлургии и химических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

E-mail: margarita-sibaga@mail.ru

Елена Олеговна Харченко, к.т.н., ассистент кафедры металлургии и химических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

E-mail: eo.mgtu@mail.ru

Ирина Владимировна Макарова, к.т.н., доцент кафедры металлургии и химических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

E-mail: m.irina1976@mail.ru

Салават Камилевич Сибатуллин, д.т.н., профессор кафедры металлургии и химических технологий, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

E-mail: 10tks@mail.ru

Виталий Александрович Бегинюк, ведущий специалист технологической группы доменного цеха, ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»

E-mail: beginyuk.va@mmk.ru

Aleksandr S. Kharchenko, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Head of the Chair of Metallurgy and Chemical Technologies, Nosov Magnitogorsk State Technical University

ORCID: 0000-0002-0454-6399

E-mail: as.mgtu@mail.ru

Margarita I. Sibagatullina, Postgraduate of the Chair of Metallurgy and Chemical Technologies, Nosov Magnitogorsk State Technical University

E-mail: margarita-sibaga@mail.ru

Elena O. Kharchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assistant of the Chair of Metallurgy and Chemical Technologies, Nosov Magnitogorsk State Technical University

E-mail: eo.mgtu@mail.ru

Irina V. Makarova, Cand. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Metallurgy and Chemical Technologies, Nosov Magnitogorsk State Technical University

E-mail: m.irina1976@mail.ru

Salavat K. Sibagatullin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Metallurgy and Chemical Technologies, Nosov Magnitogorsk State Technical University

E-mail: 10tks@mail.ru

Vitalii A. Beginyuk, Leading Specialist of the Technological Group of the Blast Furnace Shop, PJSC "Magnitogorsk Metallurgical Plant"

E-mail: beginyuk.va@mmk.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. С. Харченко – постановка задачи, подготовка экспериментов, анализ результатов исследований, формулировка выводов.

М. И. Сибатуллина – проведение экспериментов, анализ данных, участие в анализе результатов исследований, выполнение расчетов.

Е. О. Харченко – обработка производственных данных, анализ результатов.

И. В. Макарова – обработка производственных данных, анализ результатов.

С. К. Сибатуллин – организация комплекса исследований, выполнение расчетов, установление взаимосвязей хода доменного процесса, анализ результатов.

В. А. Бегинюк – проведение исследований на доменных печах ПАО «ММК».

A. S. Kharchenko – setting the task, preparing experiments, analysis of the research results, formulation of conclusions.

M. I. Sibagatullina – conducting experiments, analyzing data, participating in analysis of the research results, performing calculations.

E. O. Kharchenko – processing of production data, analysis of the research results.

I. V. Makarova – processing of production data, analysis of the research results.

S. K. Sibagatullin – organization of the research, conducting calculations, establishing the interconnections of blast-furnace process course, analysis of the research results.

V. A. Beginyuk – conducting the research on blast furnaces of PJSC MMK

Поступила в редакцию 27.01.2023

После доработки 02.03.2023

Принята к публикации 03.03.2023

Received 27.01.2023

Revised 02.03.2023

Accepted 03.03.2023



УДК 621.762.04:624.567.1:669

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-403-409

Оригинальная статья
Original article

РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ СИСТЕМЫ Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V с ПРИСАДКАМИ УГЛЕРОДФТОРСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА И ТИТАНА

А. А. Усольцев¹, Н. А. Козырев² , Л. П. Башченко¹,
Р. Е. Крюков¹, А. В. Жуков¹¹ Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)² Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (Россия, 105005, Москва, ул. Радио, 23/9) n.kozyrev@chermet.net

Аннотация. В работе исследуется качество электродугового покрытия, полученного с использованием порошковой проволоки системы Fe–C–Si–Mn–Cr–W–V с присадками углеродфторсодержащего материала и титана. Формирование электродугового покрытия осуществляется с помощью аппарата для автоматической дуговой сварки ASAW-1250 с применением новой хромсодержащей порошковой проволоки на пластины из стали марки Ст3. Для исключения перемешивания наплавляемого металла со сталью подложки проводят многослойную наплавку. Режим наплавки рассчитывается и уточняется экспериментальным путем. Авторы исследовали состав и свойства поверхности электродугового покрытия после наплавки. В качестве заменителя аморфного углерода используется углеродфторсодержащий материал (пыль газоочистки алюминиевого производства). Наплавку осуществляли под флюсом, изготовленным из шлака производства силикомарганца с повышенным содержанием серы. Проведенный регрессионный анализ показывает влияние химического состава наплавленного слоя на его твердость и скорость износа. В работе получены математические модели исследуемых эксплуатационных характеристик электродугового покрытия. При увеличении содержания хрома, вольфрама, углерода и кремния повышаются твердость наплавленного металла и устойчивость его к абразивному износу. Результаты проведенных исследований позволяют выработать мероприятия для обеспечения требуемого уровня эксплуатационных характеристик электродугового покрытия и могут использоваться для составления прогноза твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава металла, прогнозировать эксплуатационную стойкость прокатных валков, наплавленных проволоками типа ПП-Нп-35В9Х3СФ. Математические модели твердости наплавленного слоя и его износостойкости позволяют уточнить механизм упрочнения и формирования защитных свойств поверхностных слоев прокатных валков посредством электродуговых покрытий, наплавленных порошковыми проволоками.

Ключевые слова: порошковая проволока, электродуговое покрытие, многослойная наплавка, прокатные валки, твердость, скорость износа

Для цитирования: Усольцев А.А., Козырев Н.А., Башченко Л.П., Крюков Р.Е., Жуков А.В. Разработка порошковой проволоки системы Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V с присадками углеродфторсодержащего материала и титана. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):403–409. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-403-409>

DEVELOPMENT OF FLUX-CORED WIRE OF Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V SYSTEM WITH ADDITIVES OF CARBON-FLUORINE-CONTAINING MATERIAL AND TITANIUM

A. A. Usol'tsev¹, N. A. Kozyrev² , L. P. Bashchenko¹,
R. E. Kryukov¹, A. V. Zhukov¹¹ Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)² I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy (23/9 Radio Str., Moscow 105005, Russian Federation) n.kozyrev@chermet.net

Abstract. The paper considers research of quality of the electric arc coating obtained using flux-cored wire of the Fe–C–Si–Mn–Cr–W–V system with additives of carbon-fluorine-containing material and titanium. The formation of an electric arc coating was carried out using an automatic arc

welding machine ASAW-1250 with a new chromium-containing flux-cored wire on plates made of St3 steel. To exclude mixing of the deposited metal with the substrate steel, multilayer surfacing was conducted. The surfacing mode was calculated and refined experimentally. The authors studied the composition and properties of the surface of the electric arc coating after surfacing. As a substitute for amorphous carbon they used a carbon-fluorine-containing material (dust of gas purification of aluminum production). Surfacing was carried out under a flux made from slag produced by silicomanganese with a high content of sulfur. A regression analysis of influence of the deposited layer's chemical composition on its hardness and wear rate was carried out and mathematical models of the investigated performance characteristics of the electric arc coating were obtained. With an increase in the content of chromium, tungsten, carbon and silicon, hardness of the deposited metal and its resistance to abrasive wear increase. The results of the conducted research make it possible to develop measures ensuring the required level of performance characteristics of the electric arc coating and can be used to make a forecast of hardness of the deposited layer and its wear resistance when the chemical composition of the metal changes, to predict the operational resistance of rolling rolls deposited with wires of the PP-Np-35V9Kh3SF type. Mathematical models of hardness of the deposited layer and its wear resistance help to clarify the mechanism of hardening and formation of protective properties of the surface layers of rolling rolls by means of electric arc coatings deposited with flux-cored wires.

Keywords: flux-cored wire, electric arc coating, multilayer surfacing, rolling rolls, hardness, wear rate

For citation: Usol'tsev A.A., Kozыrev N.A., Bashchenko L.P., Kryukov R.E., Zhukov A.V. Development of flux-cored wire of Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V system with additives of carbon-fluorine-containing material and titanium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):403–409.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-403-409>

ВВЕДЕНИЕ

Основной технологический инструмент в прокатном переделе металлургических предприятий – прокатные валки. В процессе эксплуатации при пластической деформации металла валки испытывают значительные удельные давления, термические воздействия и, соответственно, подвергаются интенсивному изнашиванию [1 – 3]. В связи с этим обостряется проблема качества проведения ремонтов валков. В последнее время широкое распространение получила восстановительная электродуговая наплавка прокатных валков с использованием порошковых проволок [2; 4; 5]. Однако использование порошковых проволок для наплавки не лишено ряда недостатков, и для обеспечения качественных ремонтных операций необходимо совершенствование состава шихты для этих проволок и технологии их использования [6 – 8]. В связи с этим проведение теоретических и экспериментальных исследований физической природы, процессов и механизмов упрочнения и формирования защитных свойств поверхностных слоев прокатных валков посредством электродуговых покрытий, наплавленных порошковыми проволоками, актуально и имеет большое научно-практическое значение.

Следует отметить, что использование применяемых в настоящее время порошковых проволок при наплавке прокатных валков связано с рядом образующихся при наплавке дефектов, высокой стоимостью и дефицитностью наплавочных материалов, а также несовершенством технологий наплавки [9 – 11]. При этом большое значение имеют выявление и устранение дефектной структуры покрытий, приводящей к их преждевременному разрушению [12 – 14]. Представляет интерес разработка технологичных наплавочных материалов [15 – 17], обеспечивающих в наплавленном металле структуры низкоуглеродистого мартенсита.

Для наплавки прокатных валков широкое распространение получили порошковые проволоки системы Fe–C–Si–Mn–Cr–W–V [18 – 20]. При этом

для ремонта валков, работающих в наиболее тяжелых условиях при эксплуатации, чаще всего используются порошковые проволоки типа ПП-Нп-35В9Х3СФ по ГОСТ 26101 – 84 [19 – 21]. При изменении состава шихты этих порошковых проволок и введении в их состав ряда элементов возможно увеличение износостойкости наплавленного слоя и повышение эксплуатационной стойкости наплавляемых прокатных валков. Совершенствование и изменение химического состава используемых при наплавке порошковых проволок является сложной научно-производственной задачей, решение которой связано с выполнением требований экономичности и экологичности процесса [21 – 23].

Целью настоящей работы является установление закономерностей повышения износостойкости и твердости электродуговых покрытий прокатных валков, наплавленных порошковыми проволоками системы Fe–C–Si–Mn–Cr–W–V, с введением в их состав титана и углеродфторсодержащего материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процессы наплавки и изготовления порошковой проволоки, а также состав наполнителя для исследуемой порошковой проволоки и сварочного флюса описаны в работах [20 – 22].

В исследованиях при разработке новой порошковой проволоки в качестве сравнения за аналог принимали проволоку ПП-Нп-35В9Х3СФ, изготовленную с использованием графита марки ГЛ-1 (образец 1). Далее осуществляли изменение концентрации титана (образцы 2 – 4) и углеродфторсодержащего материала (образцы 5 – 9).

Перед изготовлением порошковых проволок проводили предварительный расчет количества порошковых материалов. Взвешивание материалов осуществляли на лабораторных аналитических весах AUX 120. Смешение порошков проводили на лабораторных вращательных смесителях в течение не менее 30 мин. Изготовление порошковой проволоки проводилось на

лабораторном станке: сворачивание ленты путем волочения через фильеру и намотка полученной порошковой проволоки на барабан.

Наплавку электродуговых покрытий проводили сварочным трактором ASAW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки на пластины из стали в пять слоев для исключения перемешивания наплавляемого металла со сталью подложки. Режим наплавки рассчитывали и уточняли экспериментально. После наплавки исследовали состав и свойства электродугового покрытия.

Химический состав наплавленных покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71. В ряде образцов определение химического состава металла проводили химическими методами: на содержание углерода по ГОСТ 12344 – 2003, серы по ГОСТ 12345 – 2001 и фосфора по ГОСТ 12347 – 77.

Образцы для проведения исследований макро- и микроструктуры, твердости, износостойкости были подготовлены по методике, включающей вырезку образцов на отрезном станке KKS 315L, шлифование на плоскошлифовальном станке 3Д725, полирование на полировальном станке FROMMIA 835 SE.

Схема вырезки образцов для исследования представлена на рис. 1.

Для определения механических свойств из вырезанных образцов изготавливали макрошлифы разме-

ром 20×55×14 мм. Измерение твердости выполняли по методу Роквелла на твердомере модели ТК-14-250 в соответствии с требованиями ГОСТ 9013 – 59 путем вдавливания конического алмазного наконечника с углом при вершине 120°.

Испытания на износ в настоящее время проводят согласно ГОСТ 23.208 – 79. Стандарт распространяется на металлические материалы и покрытия и регламентирует метод их испытаний на абразивное изнашивание при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы. Сущность метода состоит в том, что при одинаковых условиях осуществляют трение образцов исследуемого и эталонного материалов об абразивные частицы, подаваемые в зону трения и прижимаемые к образцу вращающимся резиновым роликом. Измеряют износ образцов испытуемого и эталонного материалов, износостойкость испытуемого материала оценивают путем сравнения износа эталонного и исследуемого образцов. Обработку результатов проводят по данным взвешивания образцов до и после испытаний, определяя среднеарифметические значения потерь массы эталонного образца и образцов исследуемого материала.

Для анализа оценки влияния химического состава порошковых проволок на скорость (степень) износа и твердость электродуговых покрытий использовали многофакторный корреляционный анализ, который позволяет изучить закономерности изменения того или иного показателя в зависимости от поведения различных факторов. Для этого определяли факторы, которые оказывают воздействие на изучаемый показатель, и отбирали наиболее существенные из них, после чего выполняли проверку исходной информации на достоверность, однородность и соответствие закону нормального распределения. Далее строили модель факторной системы. Поскольку в приведенных системах имеют место независимые факторные признаки, использовали детерминированный факторный анализ.

Скорость истирания наплавленного слоя опытных образцов определяли путем испытаний на износ на машине 2070 СМТ-1, принципиальная кинематическая схема которой приведена на рис. 2. Диапазон измерения частоты вращения вала нижнего образца (диапазон *A*) составлял 75 – 750 мин⁻¹; диапазон измерения момента трения (диапазон *I*) 1 – 10 Н·м. Машина трения 2070 СМТ-1 может работать по схеме с замкнутым и открытым силовым контуром и имеет следующее устройство: от электродвигателя 2 посредством ременной передачи 10 вращение одновременно передается на нижний 5 и верхний 6 образцы. Образец 6 устанавливается на валу откидной каретки 7. Каретка уравнивается пружинным механизмом 8. На приводе вала нижнего образца установлен упругий торсион датчика 9 момента трения с бесконтактным токосъемом, сигнал с которого выводится на пульт.

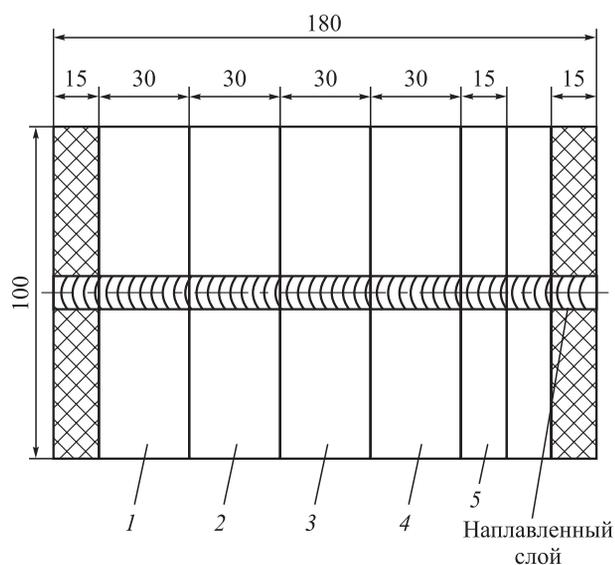


Рис. 1. Схема вырезки образцов для проведения испытаний и анализа:

- 1 и 2 – для изготовления макро- и микрошлифов;
- 3 и 4 – для испытаний на твердость и износостойкость;
- 5 – для определения содержания водорода

Fig. 1. Scheme of samples cutting for testing:

- 1 and 2 – for obtaining macro- and micro-plates;
- 3 and 4 – for tests on hardness and wear resistance;
- 5 – for hydrogen content determination

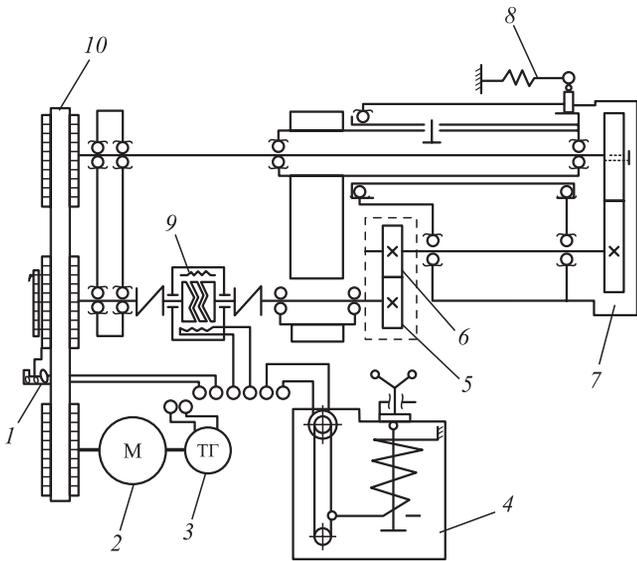


Рис. 2. Принципиальная кинематическая схема машины 2070 CMT-1:

- 1 – бесконтактный датчик количества оборотов;
- 2 – электродвигатель; 3 – тахогенератор;
- 4 – узел нагружения (пружинный механизм);
- 5 и 6 – нижний и верхний образцы; 7 – каретка;
- 8 – пружинный механизм; 9 – датчик момента трения;
- 10 – плоскозубая ременная передача

Fig. 2. Basic kinematic scheme of the 2070 CMT-1 machine:
 1 – contactless speed sensor; 2 – electric motor; 3 – rate generator;
 4 – loading unit (spring mechanism);
 5 and 6 – lower and upper samples; 7 – carriage;
 8 – spring mechanism; 9 – friction torque sensor;
 10 – flat-toothed belt drive

Нагружение образцов проводится с помощью пружинного механизма 4. Величина нормальной силы регулируется поворотом рукоятки узла нагружения, а передача показаний на пульт осуществляется через гибкую связь от резистора, размещенного в данном узле.

Частота вращения измеряется с помощью тахогенератора 3, размещенного на валу двигателя, а число оборотов нижнего образца 5 – с помощью бесконтактного датчика 1. Вал-колодка, которым проводилось истирание образцов, изготовлен из стали марки P18.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав наплавленного слоя, полученного с применением опытной порошковой проволоки, представлен в табл. 1, значения скорости износа образцов приведены в табл. 2.

Зависимости твердости и скорости износа от содержания различных элементов показаны на рис. 3.

Применение математико-статистических методов позволило построить математическую модель влияния химического состава наплавленного слоя на его твердость и скорость износа.

Полученные зависимости проверяли по показателю средней ошибки аппроксимации

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Y_i - \tilde{Y}_i}{Y_i} \right| 100,$$

где m – количество наблюдений; \tilde{Y}_i – вычисленное значение результирующего показателя; Y_i – фактическое значение результирующего показателя.

Регрессионный анализ влияния химического состава наплавленного слоя на его твердость и скорость износа представлен следующими уравнениями:

– твердость HRC:

$$-39,056 + 58,725C + 4,983Si + 37,87Mn + 6,058Cr - 7,096Cu - 107,503Mo - 0,341V - 0,435W$$

(ошибка аппроксимации составляет 0,0012 %);

Таблица 1

Химический состав наплавленных слоев

Table 1. Chemical composition of the deposited layers

Образец	Содержание элементов, % (по массе)															HRC
	C	Si	Mn	Cr	Cu	Mo	V	W	Ni	P	S	Al	Co	Nb	Ti	
1	0,39	1,26	1,69	3,43	0,14	0,11	0,21	8,76	0,12	0,037	0,022	0,060	0,04	0,010	0,020	58,2
2	0,37	1,31	1,74	3,25	0,13	0,11	0,20	8,19	0,12	0,034	0,021	0,110	0,04	0,010	0,030	58,4
3	0,39	1,23	1,76	3,35	0,17	0,10	0,20	8,38	0,10	0,032	0,022	0,100	0,03	0,020	0,030	54,5
4	0,35	1,18	1,73	3,03	0,18	0,09	0,19	7,42	0,13	0,031	0,021	0,090	0,04	0,020	0,030	57,0
5	0,17	0,92	1,76	1,43	0,06	0,05	0,06	3,68	0,07	0,018	0,029	0,020	0,02	0,010	0,006	43,4
6	0,18	0,83	1,55	0,84	0,06	0,03	0,04	2,23	0,06	0,014	0,033	0,009	0,01	0,010	0,007	34,8
7	0,15	0,96	1,66	1,12	0,07	0,03	0,06	3,31	0,07	0,017	0,036	0,008	0,01	0,006	0,007	39,0
8	0,09	0,76	1,46	0,60	0,06	0,02	0,03	1,50	0,06	0,013	0,033	0,004	0,01	0,006	0,006	25,7
9	0,10	1,03	1,75	1,12	0,07	0,05	0,05	3,48	0,07	0,019	0,046	0,004	0,02	0,007	0,006	37,6

Скорость износа образцов

Table 2. Wear rate of the samples

Образец	Масса образца, г			Количество оборотов ($V_{об}$)	Износостойкость $\Delta m \cdot 10^{-5}$
	до изнашивания m_1	после изнашивания m_2	разница до и после		
1	86,0384	85,9819	0,0565	2500	2,26
2	90,1120	90,0561	0,0559	2445	2,29
3	102,6680	102,5870	0,0810	2780	2,91
4	105,5680	105,5010	0,0668	2580	2,59
5	85,6461	85,4218	0,2243	2300	9,75
6	100,0260	99,8323	0,1939	2300	8,43
7	115,5400	115,4650	0,0757	3380	2,24
8	94,4399	94,3375	0,1024	2570	3,98
9	112,6090	112,3920	0,2170	2500	8,68

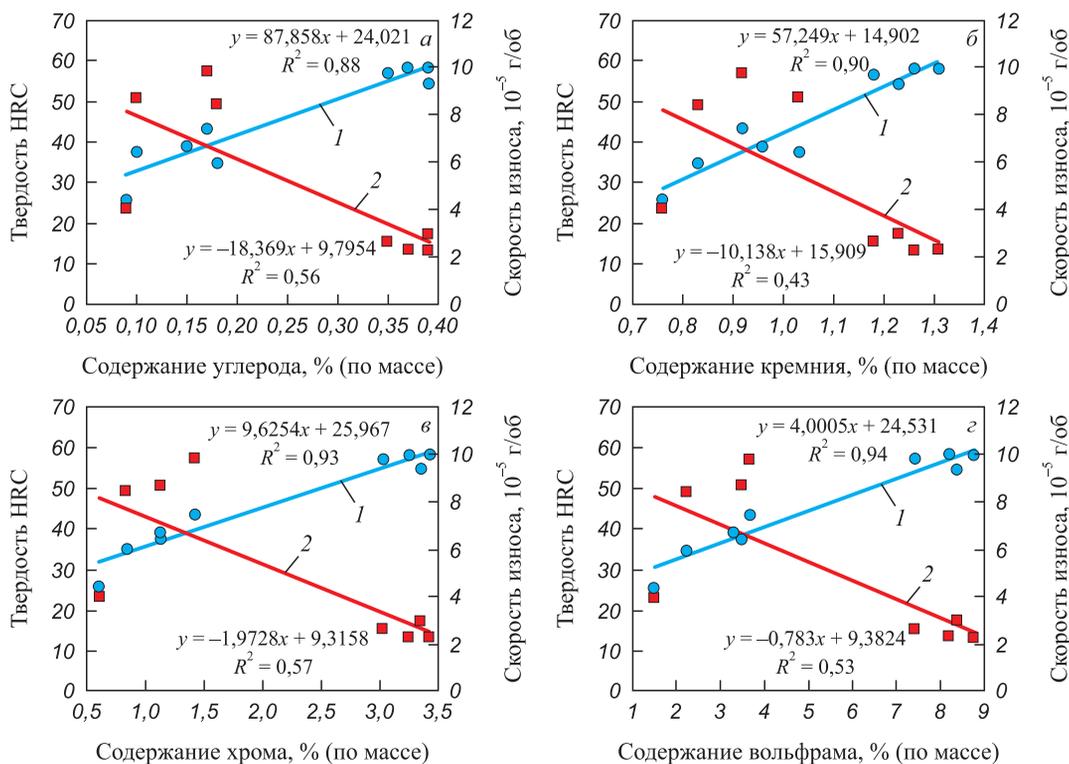


Рис. 3. Зависимости свойств наплавленного металла от содержания углерода (а), кремния (б), хрома (в) и вольфрама (з): ■ – твердость; ● – скорость износа; 1 – линейная твердость; 2 – линейная скорость износа

Fig. 3. Dependences of the deposited metal properties on content of carbon (a), silicon (b), chromium (v) and tungsten (z): ■ – hardness; ● – wear rate; 1 – linear hardness; 2 – linear wear rate

– скорость износа, г/об.:

$$\begin{aligned}
 & -0,0000741 + 0,00042C - 0,00043Si + \\
 & + 0,000258Mn - 0,00022Cr + 0,000398Cu + \\
 & + 0,00419Mo - 0,00019V + 0,0000372W
 \end{aligned}$$

(ошибка аппроксимации составляет 0,0011 %).

При увеличении содержания хрома, вольфрама, углерода и кремния повышаются твердость и устойчивость к абразивному износу наплавленного металла. Построенные зависимости позволяют осуществлять прогноз по получению результатов твердости и скорости износа при изменении химического состава наплавленных слоев.

Выводы

Проведен регрессионный анализ влияния химического состава наплавленного слоя на его твердость и скорость износа и получены математические модели исследуемых эксплуатационных характеристик электродугового покрытия. При увеличении содержания хрома, вольфрама, углерода и кремния повышаются твердость наплавленного металла и устойчивость его к абразивному износу.

Результаты проведенных исследований позволяют выработать мероприятия для обеспечения требуемого уровня эксплуатационных характеристик электродугового покрытия и могут использоваться для составления прогноза твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла и прогнозировать эксплуатационную стойкость прокатных валков, наплавленных проволоками типа ПП-Нп-35В9Х3СФ.

Математические модели твердости наплавленного слоя и его износостойкости позволяют уточнить механизм упрочнения и формирования защитных свойств поверхностных слоев прокатных валков посредством наплавленных порошковыми проволоками электродуговых покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008;22(11):796–800. <https://doi.org/10.1080/09507110802593646>
- Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite. *Welding International*. 2015;29(10):819–822. <https://doi.org/10.1080/09507116.2014.986891>
- Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy. *Materials Science and Technology*. 2014;30(3):316–322. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000359>
- Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Materials and Manufacturing Processes*. 2005;20(6):961–976. <https://doi.org/10.1081/AMP-200060424>
- Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014;30(11):784–790. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000331>
- Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance. *Surface Engineering*. 2017;33(1):56–62. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1176718>
- Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC – Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997;13(3):247–250. <https://doi.org/10.1179/sur.1997.13.3.247>
- Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems. *Materials Technology*. 1999;14(3):126–129. <https://doi.org/10.1080/10667857.1999.11752827>
- Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*. 2014;8(2):90–97. <https://doi.org/10.1179/1751584X14Y.0000000068>
- Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016;32(4):320–327. <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1137410>
- Kirchgaßner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear*. 2008;265(5-6):772–779. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.004>
- Хасуи А., Моригаки О. *Наплавка и напыление*. Москва: Машиностроение; 1985:240.
- Патон Б.Е. *Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением*. Москва: Книга по Требованию; 2021:769.
- Гуляев А.П. *Металловедение. Учебник для вузов*. Москва: Металлургия; 1986:544.
- Хрущов М.М., Бабичев М.А. *Абразивное изнашивание*. Москва: Наука; 1970:251.
- Елагина О.Ю. *Технологические методы повышения износостойкости деталей машин*. Москва: Логос; 2009:488.
- Тылкин М.А. *Повышение долговечности деталей металлургического оборудования*. Москва: Металлургия; 1971:608.
- Данильченко Б.В. Выбор износостойкого наплавленного металла для работы в условиях абразивного изнашивания. *Сварочное производство*. 1992;(5):31–35. Danil'chenko B.V. Selection of wear-resistant deposited metal for operation under abrasive wear. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1992;(5):31–35. (In Russ.).
- Гусев А.И., Романов Д.А., Козырев Н.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Структура сварного шва износостойкой наплавки порошковой проволокой системы Fe – C – Si – Mn – Cr – Ni – Mo. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2021;(2(36)):3–10. Gusev A.I., Romanov D.A., Kozyrev N.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F. Structure of weld of wear-resistant surfacing by flux-cored wire of Fe – C – Si – Mn – Cr – Ni – Mo system. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2021;(2(36)):3–10. (In Russ.).
- Козырев Н.А., Титов Д.А., Кибко Н.В. Изучение влияния состава порошковой проволоки ПП-Нп-35В9Х3СФ на свойства наплаваемого валика. *Актуальные проблемы в машиностроении*. 2016;3(3):60–64. Kozyrev N.A., Titov D.A., Kibko N.V. The study of the influence of the composition of flux-cored wire ПП-Нп-35В9Х3СФ on the properties surfaced roller. *Actual Problems in Machine Building*. 2016;3(3):60–64. (In Russ.).
- Уманский А.А., Козырев Н.А., Титов Д.А. Экспериментальные исследования влияния состава порошковых проволок систем легирования C–Si–Mn–Cr–V–Mo и C–Si–Mn–Cr–W–V на структуру наплавленного слоя прокатных валков. *Черная металлургия. Бюллетень*

научно-технической и экономической информации. 2016;(4):74–78.

Umanskii A.A., Kozyrev N.A., Titov D.A. The experimental investigations into the influence of the compositions of the cored wires of the C–Si–Mn–Cr–V–Mo and C–Si–Mn–Cr–W–V alloying systems on the build-up mill roll layer structure. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2016;(4):74–78. (In Russ.).

22. Уманский А.А., Козырев Н.А., Титов Д.А. Исследование и разработка новых составов порошковой проволоки для наплавки прокатных валков, обеспечивающих повыше-

ние эксплуатационных характеристик наплавленного металла. *Производство проката*. 2016;(5):43–47.

Umanskii A.A., Kozyrev N.A., Titov D.A. Research and development of new compositions of flux-cored wire for surfacing of rolling rolls providing an increase in operational characteristics of the deposited metal. *Proizvodstvo prokata*. 2016;5:43–47. (In Russ.).

23. Пат. 2641590 РФ. МПК⁸ В23 К35/36 В 23 К35/36 *Порошковая проволока* / Н.А. Козырев, А.И. Гусев, Г.В. Галевский, Р.Е. Крюков, И.В. Осетковский и др. Заявл. 22.06.2016; опубл. 18.01.2018.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Александрович Усольцев, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-6220-7910
E-mail: a.us@rambler.ru

Николай Анатольевич Козырев, д.т.н., заместитель директора научного центра качественных сталей, Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина
ORCID: 0000-0002-7391-6816
E-mail: n.kozyrev@chermet.net

Людмила Петровна Бащенко, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-1878-909X
E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Роман Евгеньевич Крюков, д.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-3394-7941
E-mail: rek_nzrmk@mail.ru

Андрей Владимирович Жуков, аспирант кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет
E-mail: Svarka42@mail.ru

Aleksandr A. Usol'tsev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-6220-7910
E-mail: a.us@rambler.ru

Nikolai A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Scientific Center for High-Quality Steels, I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy
ORCID: 0000-0002-7391-6816
E-mail: n.kozyrev@chermet.net

Lyudmila P. Bashchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Thermal Power and Ecology", Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-1878-909X
E-mail: luda.baschenko@gmail.com

Roman E. Kryukov, Dr. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-3394-7941
E-mail: rek_nzrmk@mail.ru

Andrei V. Zhukov, Postgraduate of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University
E-mail: Svarka42@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. А. Усольцев – формирование основной идеи исследований, разработка методологии работы, анализ результатов исследований.

Н. А. Козырев – формирование основной идеи исследований, разработка плана исследований, постановка задач, анализ результатов исследований.

Л. П. Бащенко – сбор данных исследований, анализ результатов исследований, подготовка материалов для статьи.

Р. Е. Крюков – разработка плана исследований, организация испытаний образцов, сбор данных исследований, анализ результатов исследований.

А. В. Жуков – организация испытаний образцов, сбор данных исследований, анализ результатов исследований.

A. A. Usol'tsev – formation of the main research idea, development of the work methodology, analysis of research results.

N. A. Kozyrev – formation of the main research idea, development of the research plan, setting the tasks, analysis of the research results.

L. P. Bashchenko – collection of the research data, analysis of the research results, preparation of materials for the article.

R. E. Kryukov – development of the research plan, organization of samples testing, collection of the research data, analysis of the research results.

A. V. Zhukov – organization of samples testing, collection of the research data, analysis of the research results.

Поступила в редакцию 20.04.2022
 После доработки 31.10.2022
 Принята к публикации 12.12.2022

Received 20.04.2022
 Revised 31.10.2022
 Accepted 12.12.2022



УДК 621.762:669.017.15

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-410-414

Оригинальная статья
Original article

СПЕЧЕННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ КАТОДЫ-МИШЕНИ ДЛЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

С. Н. Григорьев, М. Ш. Мигранов[✉], М. А. Волосова, А. С. Гусев

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН» (Россия, 127055, Москва, Вадковский пер., 1)

✉ migmars@mail.ru

Аннотация. Современное машиностроительное производство, оснащенное высокопроизводительными мехатронными системами и станками с числовым программным и адаптивным управлением для лезвийной обработки резанием жаропрочных хромоникелевых и титановых сплавов, требует повышения эксплуатационных свойств режущего инструмента, работающего при высоких температурно-силовых нагрузках в контактной зоне и, соответственно, при существенном напряженно-деформированном состоянии режущего клина. Решение вопроса повышения износостойкости и работоспособности возможно как путем разработки и внедрения нового инструментального материала, так и применения износостойких покрытий. В работе представлены результаты по разработке технологии получения высокоэнтропийных катодов-мишеней путем искрового плазменного спекания с последующим нанесением износостойких покрытий на металлорежущий инструмент магнетронным и ионно-плазменными методами. Получены образцы спеченных высокоэнтропийных катодов-мишеней различных по составу композиций (более четырнадцати) при разных режимах спекания (в зависимости от температуры в пяти режимах) с последующей их оптимизацией, а также двух типоразмеров (20 и 80 мм) для дальнейшего использования для нанесения износостойких покрытий на магнетронной установке. Проведены структурный и фазовый анализы, а также исследование физико-механических свойств полученных высокоэнтропийных катодов-мишеней: плотности, твердости, электропроводности, эмиссионной способности. Экспериментально подтверждена возможность получения высокоэнтропийных катодов-мишеней методом искрового плазменного спекания, при этом показано влияние температуры спекания на структуру и свойства спеченных образцов высокоэнтропийных катодов-мишеней. Установлены зависимости физико-механических и электрофизических параметров катодов-мишеней от технологических режимов процесса искрового плазменного спекания.

Ключевые слова: спеченные порошковые высокоэнтропийные катоды-мишени, искровое плазменное спекание, композиция, твердость, электропроводность, плотность, структурно-фазовый состав

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-19-00670, <https://rscf.ru/project/22-19-00670/>.

Для цитирования: Григорьев С.Н., Мигранов М.Ш., Волосова М.А., Гусев А.С. Спеченные порошковые высокоэнтропийные катоды-мишени для износостойких покрытий. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):410–414.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-410-414>

SINTERED POWDER HIGH-ENTROPY TARGET CATHODES FOR WEAR-RESISTANT COATINGS

S. N. Grigor'ev, M. Sh. Migranov[✉], M. A. Volosova, A. S. Gusev

Moscow State University of Technology "STANKIN" (1 Vadkovskii Lane, Moscow 127055, Russian Federation)

✉ migmars@mail.ru

Abstract. Modern machine-building production equipped with high-performance mechatronic systems and numerically-controlled and adaptive control machines for blade cutting of heat-resistant chromium-nickel and titanium alloys requires increasing the operating properties of cutting tools working at high temperature-force loads in the contact zone, respectively with a significant stress-strain state of the cutting wedge. It is possible to solve the problem of increasing wear resistance and serviceability by developing and introducing new tooling material, as well as by applying wear-resistant coatings. The paper presents the results on development of technology for obtaining high-entropy target cathodes by spark plasma sintering with subsequent application of wear-resistant coatings on metal-cutting tools by both magnetron and ion-plasma methods. Samples of sintered high-entropy target cathodes of different compositions (more than fourteen) and at different modes of their sintering (depending on temperature in five modes) with their subsequent optimization and two standard sizes (20 and 80 mm) were obtained for further application of wear-resistant coatings on the magnetron unit. The authors carried out structural and phase analysis and studied physico-mechanical properties of the obtained high-entropy

target cathodes: density, hardness, electrical conductivity, emissivity. The possibility of obtaining high-entropy target cathodes by spark plasma sintering was confirmed experimentally, and the effect of sintering temperature on structure and properties of the sintered samples of high-entropy target cathodes was established. Dependence of physicomechanical and electrophysical parameters of target cathodes on technological modes of spark plasma sintering is shown.

Keywords: sintered powder high-entropy target cathodes, spark plasma sintering, composition, hardness, electrical conductivity, density, structural-phase composition

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-19-00670, <https://rscf.ru/project/22-19-00670/>.

For citation: Grigor'ev S.N., Migranov M.Sh., Volosova M.A., Gusev A.S. Sintered powder high-entropy target cathodes for wear-resistant coatings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):410–414. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-410-414>

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современного машиностроения является повышение долговечности и надежности изделий, их конкурентоспособности и эффективности как на внутреннем, так и на мировом рынке на основе повышения эффективности лезвийной обработки резанием. При оснащении современных высокоскоростных станков системами числового программного и адаптивного управления наиболее слабым звеном технологической цепочки является металлорежущий инструмент, существенно сдерживающий как производительность обработки, так и улучшение показателей качества обработанной поверхности детали. В настоящее время те износостойкие покрытия, которые получают на режущем инструменте традиционными методами и технологиями путем применения от одного до четырех монокатодов на установке, не позволяют удовлетворить возрастающую потребность на инструмент. Особенно актуален инструмент с покрытием при работе в режиме высокоскоростной обработки, повышенных температурно-силовых нагрузках в контактной зоне и применении в качестве обрабатываемого материала высокопрочных, жаростойких хромоникелевых и титановых сплавов.

Вместе с тем в настоящее время все большее развитие получают работы [1 – 3], связанные с порошковой металлургией. Возросший научный интерес к этому направлению связан с тем, что:

- оно всегда определяло технологический прогресс и технический уровень машиностроительного производства;

- при отсутствии возможности изготовления традиционными способами оно позволяло создавать детали и получать принципиально новые материалы со свойствами, существенно улучшающими их эксплуатационные характеристики [4; 5].

Исходя из вышеизложенного, целью исследования является разработка технологии электроискрового спекания порошкового материала с последующей оценкой свойств и необходимости обеспечения работоспособности в качестве катодов-мишеней для нанесения многокомпонентных износостойких покрытий на металлорежущем инструменте.

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

В настоящее время большой интерес вызывают покрытия, полученные путем применения высокоэнтروпийных сплавов, которые обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая температуростойкость, износостойкость, твердость, прочность [6 – 9]. В то же время, свойства синтезируемых покрытий такого типа напрямую зависят от их элементного состава и технологии нанесения, что требует проведения научных исследований как в направлении поиска рационального состава высокоэнтропийного покрытия, так и в части технологии их синтеза на основе разработки процессов получения высокоэнтропийных катодов-мишеней [10; 11], позволяющих формировать износостойкие покрытия на режущем инструменте.

В области разработки, создания и применения высокоэнтропийных сплавов проведено множество научно-исследовательских работ [12 – 15]. К особенностям таких сплавов относятся:

- характерное повышенное значение энтропии смешения (S_{mix}) в отличие от традиционных многокомпонентных материалов [16];

- получение уникальных механических свойств осуществляется за счет особенностей термических явлений, диффузионной активности атомов при определенных механизмах структурирования и фазообразования [17];

- на формирование кристаллической решетки значительное влияние оказывают железо, никель, молибден, алюминий и др.;

- для прогнозирования фазового состава используются двойные или тройные диаграммы состояния [18];

- введение легирующих элементов позволяет обеспечить твердорастворное упрочнение, а также выделение в них дискретных фаз [19];

- эти сплавы занимают особую группу [20].

При этом, согласно работам [5; 9; 15], некоторые полученные высокоэнтропийные сплавы обладают отличительными уникальными свойствами по сравнению с материалами специального назначения, полученными традиционными способами (в частности, по твердости, жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, износостойкости и термостабильности).

МЕТОДИКА И ОБОРУДОВАНИЕ**ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Основным способом получения высокоэнтропийных материалов является литье в комбинации с различными методами плавления [20]. Однако, как показывает анализ исследований в области порошковой металлургии, интересные результаты получаются при применении методов спекания порошков для получения высокоэнтропийных материалов, среди которых можно выделить искровое плазменное спекание (*spark plasma sintering* (SPS)) [6; 7; 12]. Исходя из вышеизложенного, методические комплексные работы проводились в два взаимосвязанных этапа в лабораториях искрового плазменного спекания Центра новых материалов и технологий Государственного инжинирингового центра при МГТУ «СТАНКИН». На первом этапе для получения катодов-мишеней были проведены исследования по разработке технологии получения высокоэнтропийных катодов-мишеней, на втором этапе – по нанесению и испытанию полученных покрытий. Ниже представлены работы по первому этапу, т. е. получение и испытание катодов-мишеней из порошкового материала.

Для научно обоснованного выбора составляющих порошковой композиции для электроискрового спекания катодов-мишеней проведен анализ и выбор коммерчески доступных металлических порошков для одной композиции из более чем 12 наиболее эффективных элементов износостойких покрытий для инструмента. После определения количественного и качественного состава (с учетом правила Юм–Розери) исследуемых композиций высокоэнтропийных катодов-мишеней методически все виды работ и испытаний проводились в следующей последовательности:

- приготовление порошковой композиции с обеспечением необходимого гранулометрического состояния составляющих порошковой композиции;

- предварительная подпрессовка порошковой композиции в матрице ручным гидравлическим прессом «3851 Manual BenchTOP 12» (Carver, США);

- искровое плазменное спекание осуществлялось на установке «КСЕ-ФСТ-Н-НР-D25-SD» (ФСТ, Германия) при вариации температурного режима с интервалом 50 °С от 500 до 1600 °С;

- давление прессования 25, 50, 80 и 100 кН;

- скорость нагрева 50 и 100 °С/мин;

- время выдержки 1, 2, 3, 4 и 5 мин;

- размеры образцов 20 и 80 мм.

В натурных экспериментальных исследованиях основные характеристики катодов-мишеней оценивались путем применения современных методов и оборудования:

- плотность определялась гидростатическим методом;

- твердость измерялась твердомером «Wilson Rockwell» серии 574 (Германия);

- электропроводность определялась фазовым вихревым методом с использованием портативного прибора «Fischer SIGMASCOPE» (Helmut Fischer GmbH+Co.KG, Германия);

- элементный, качественный и количественный составы оценивались соответственно методами электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе «Phenom ProX» (Нидерланды) и настольным рентгеновским дифрактометром «Дифрей-401к» (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы высокоэнтропийных катодов-мишеней ($Al_{20}-Ti_{20}-Zr_{15}-V_{15}-Cr_{15}-Nb_{15}$; $Al_{20}-Hf_{15}-Mo_{15}-Co_{15}-Ta_{10}-W_{10}-Zr_{15}$; $Al_{20}-Hf_{15}-V_{15}-Cr_{15}-Ti_{15}-Ta_{10}-W_{10}$; $Al_{20}-Hf_{10}-Ni_{15}-Ti_{25}-W_{10}-Zr_{20}$; $Mo_{20}-Nb_{20}-Ni_{20}-Ta_{20}-W_{20}$; $Nb_{20}-Hf_{20}-Ti_{20}-Zr_{20}-Ta_{20}$ и др.) подвергались различным испытаниям с учетом необходимости дальнейшего их использования при нанесении наноструктурированных покрытий на металлорежущий инструмент. Одними из основных показателей, относящихся к катодам-мишеням, являются (кроме гранулометрического состава порошковой композиции) плотность, твердость, электропроводность, а также элементный, качественный и количественный составы (см. таблицу). По результатам проведенных исследований установлено, что увеличение температуры спекания ведет к росту относительной плотности, повышению твердости и электропроводности.

Выводы

По результатам выполненных исследований разработан технологический процесс искрового плазменного спекания композиций высокоэнтропийных катодов-мишеней для последующего синтеза износостойких покрытий на режущий инструмент. Получены оптимальные составы композиций и режимы их спекания с обеспечением необходимых структур и физико-механических свойств. Экспериментально подтверждена возможность получения высокоэнтропийных катодов-мишеней методом искрового плазменного спекания. При этом установлено влияние температуры спекания на структуру и свойства спеченных образцов высокоэнтропийных катодов-мишеней и выявлены зависимости физико-механических свойств высокоэнтропийных катодов от технологических режимов процесса SPS. Разработка и внедрение катодов-мишеней из высокоэнтропийных сплавов позволят достичь таких положительных результатов в машиностроительном производстве, как повышение эффективности высокоскоростной обработки резанием и получение композиционных износостойчивых покрытий с различными эффектами при лезвийной обработке резанием (формирование вторичных и алмазоподобных структур в контактной зоне и, как следствие, адаптация и самоорганизация при трении и изнашивании).

Результаты испытаний при режимах спекания: температура спекания 1200 °С; давление прессования 25 кН; время выдержки 1 мин; скорость нагрева 100 °С/мин; диаметр образца 20 мм

Results under sintering conditions: sintering temperature 1200 °C; pressing pressure 25 kN; holding time 1 min; heating rate 100 °C/min; sample diameter 20 mm

Плотность, г/см ³	Твердость, НВ	Электропроводность, мС/м ²	СЭМ			
			элемент	номер элемента	содержание, %	
					ат.	по массе
$Al_{20}-Ti_{20}-Zr_{15}-V_{15}-Cr_{15}-Nb_{15}$						
8,60	104,6	0,67 – 0,74	Ti	22	29,71	32,28
			Al	13	43,64	26,73
			Zr	40	10,71	22,18
			Cr	24	15,93	18,80
$Al_{20}-Hf_{15}-Mo_{15}-Co_{15}-Ta_{10}-W_{10}-Zr_{15}$						
9,99	110,2	0,64 – 1,20	Mo	42	26,50	26,07
			Co	27	26,12	15,78
			Zr	40	14,36	13,43
			Hf	72	10,38	19,00
			W	74	9,53	17,96
			Br	35	8,84	7,24
			C	6	4,27	0,53

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*. 2014;16 (9):4749–4768. <http://doi.org/10.3390/e16094749>
- Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys*. Amsterdam: Elsevier; 2019:374.
- Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Cham: Springer International Publishing; 2016:524.
- Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014;61:1–93. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтروпийные сплавы и покрытия. *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2013;18(4–2):1938–1940.
Firstov S.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Pechkovskii E.P. New class of materials – high-entropic alloys and coatings. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki*. 2013;18(4–2):1938–1940. (In Russ.)
- Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Щукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д. Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018;(2):35–42. <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42>
Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D. Mechanical alloying with partial amorphization of Fe–Cr–Co–Ni–Mn multicomponent powder mixture and its spark plasma sintering for compact high-entropy material production. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2018;(2):35–42. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42>
- Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process. I. Effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;394(1–2):132–138. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.020>
- Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – A new era of exploitation. *Materials Science Forum*. 2007;560:1–9. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122:448–511. <http://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;61(1):2–22. <http://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*. 2019;4:515–534. <http://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(8):807–841. <http://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
Rogachev A.S. Structure, stability and properties of high-entropy alloys. *The Physics of Metals and Metallography*. 2020;121(8):733–764. <http://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>
- Singh S., Wanderka N., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2011;59(1):182–190. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>

14. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011;19(5): 698–706. <http://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
15. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Андреев А.А., Макаренко Е.С. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы TiVZrNbHf. *Порошковая металлургия*. 2013;(9/10):93–102.
Firstov S.A., Gorban' V.F., Danilenko N.I., Karpets M.V., Andreev A.A., Makarenko E.S. Thermal stability of superhard nitride coatings based on multicomponent high-entropy alloy of the TiVZrNbHf system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013;(9/10):93–102. (In Russ.).
16. Oates W.A. Configurational entropies of mixing in solid alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28:79–89. <http://doi.org/10.1007/s11669-006-9008-3>
17. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013;61(7):2628–2638. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
18. Tong C.-J., Chen Y.-L., Yeh J.-W., Lin S.-J., Chen S.-K., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005;36(4):881–893. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>
19. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*. 2014;2(3):107–123. <http://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
20. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings. *Russian Chemical Reviews*. 2022;91(6):RCR5023. <http://doi.org/10.1070/RCR5023>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сергей Николаевич Григорьев, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой высокоэффективных технологий обработки, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
ORCID: 0000-0002-8239-5354
E-mail: s.grigoriev@stankin.ru

Марс Шарифуллович Мигранов, д.т.н., профессор кафедры высокоэффективных технологий обработки, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
ORCID: 0000-0002-7075-5500
E-mail: migmars@mail.ru

Марина Александровна Волосова, к.т.н., доцент кафедры высокоэффективных технологий обработки, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
ORCID: 0000-0002-5302-5442
E-mail: volosova1978@gmail.com

Андрей Сергеевич Гусев, младший научный сотрудник кафедры высокоэффективных технологий обработки, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
ORCID: 0000-0002-5629-4998
E-mail: gusev.angrey@bk.ru

Sergei N. Grigor'ev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair of Highly Efficient Processing Technologies, Moscow State University of Technology "STANKIN"
ORCID: 0000-0002-8239-5354
E-mail: s.grigoriev@stankin.ru

Mars Sh. Migrantov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Highly Efficient Processing Technologies, Moscow State University of Technology "STANKIN"
ORCID: 0000-0002-7075-5500
E-mail: migmars@mail.ru

Marina A. Volosova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Highly Efficient Processing Technologies, Moscow State University of Technology "STANKIN"
ORCID: 0000-0002-5302-5442
E-mail: volosova1978@gmail.com

Andrei S. Gusev, Junior Researcher of the Chair of Highly Efficient Processing Technologies, Moscow State University of Technology "STANKIN"
ORCID: 0000-0002-5629-4998
E-mail: gusev.angrey@bk.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

С. Н. Григорьев – постановка и решение задачи по повышению износоустойчивости металлорежущего инструмента путем разработки технологии получения высокоэнтропийных катодов-мишеней для нанесения инновационных износостойких покрытий.

М. Ш. Мигранов – теоретико-экспериментальный анализ методов получения высокоэнтропийных катодов-мишеней, обоснование выбора и режимов искрового плазменного спекания высокоэнтропийных катодов-мишеней, формулирование выводов по результатам исследований.

М. А. Волосова – разработка методик экспериментальных исследований, подбор необходимого оборудования для натуральных испытаний.

А. С. Гусев – проведение экспериментальных испытаний, обработка результатов.

S. N. Grigor'yev – statement and solution of the problem of increasing the wear resistance of metal-cutting tools by developing the technology of obtaining high-entropy target cathodes for application of innovative wear-resistant coatings.

M. Sh. Migrantov – theoretical and experimental analysis of methods for obtaining high-entropy target cathodes, justification of choice and modes of spark plasma sintering of high-entropy target cathodes, formulation of conclusions.

M. A. Volosova – development of experimental research methods, selection of necessary equipment for full-scale tests.

A. S. Gusev – performance of experimental tests, processing of the results.

Поступила в редакцию 29.06.2023
После доработки 06.07.2023
Принята к публикации 30.07.2023

Received 29.06.2023
Revised 06.07.2023
Accepted 30.07.2023



УДК 669.16.22:621.793

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-415-420

Оригинальная статья
Original article

ВЛИЯНИЕ ЗОНЫ КОЛЬЦЕВОЙ ВЫБОРКИ В ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕЙ ВСТАВКЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕЕ РАБОТЫ В ДУТЬЕВОМ КАНАЛЕ ВОЗДУШНОЙ ФУРМЫ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

С. В. Албул¹, О. А. Кобелев^{1, 2}, И. А. Левицкий¹¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)² Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» (Россия, 115088, Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4)

✉ albul@misis.ru

Аннотация. Одним из основных недостатков при подаче природного газа в воздушную фурму доменной печи является низкая интенсивность его горения внутри дутьевого канала фурмы. Известно, что кольцевая выборка на поверхности дутьевого канала улучшает смешивание природного газа с дутьем и увеличивает полноту сгорания газа в нем, однако снижает стойкость фурмы. Одним из способов одновременного решения этих проблем является установка в дутьевой канал фурмы теплоизолирующей керамической вставки. Вставка значительно снижает тепловые потери через поверхность фурмы, улучшает горение природного газа в дутьевом канале за счет его контакта с горячими стенками вставки вместо холодных медных стенок при ее отсутствии, что увеличивает температуру горячего дутья на выходе из фурмы. Кроме того, вставка оказывает влияние на стойкость фурмы за счет снижения теплового потока, действующего на фурму. В данном исследовании изучено влияние кольцевой выборки и ее частей во вставке на эффективность ее работы. В среде Ansys 21.1 моделировали процессы, происходящие в дутьевом канале фурмы доменной печи с установленной в него керамической вставкой, имеющей выборку четырехугольного сечения в форме кольца или его части в окружном направлении. Установлено, что улучшение горения природного газа в дутьевом канале фурмы достигается с использованием кольцевой выборки или ее части со стороны подачи газа.

Ключевые слова: доменная печь, воздушная фурма, дутьевой канал, керамическая вставка, кольцевая выборка, моделирование в Ansys, теплообмен, горение природного газа

Благодарности: Авторы выражают благодарность проф. Радюк А.Г. за консультацию по возможности использования выборки в керамической вставке для повышения эффективности её применения в воздушной фурме доменной печи.

Для цитирования: Албул С.В., Кобелев О.А., Левицкий И.А. Влияние зоны кольцевой выборки в теплоизолирующей вставке на эффективность ее работы в дутьевом канале воздушной фурмы доменной печи. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2023;66(4):415–420. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-415-420>

EFFECT OF RING GROOVE IN A HEAT-INSULATING INSERT ON EFFICIENCY OF ITS WORK IN BLAST CHANNEL OF BLAST FURNACE TUYERE

S. V. Albul¹, O. A. Kobelev^{1, 2}, I. A. Levitskii¹¹ National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)² JSC Russian State Research Center “CNIIITMASH” (4 Sharikopodshipnikovskaya Str., Moscow 115088, Russian Federation)

✉ albul@misis.ru

Abstract. One of the main disadvantages when supplying natural gas to the air tuyere of a blast furnace is low intensity of its combustion inside the tuyere blast channel. Ring groove on the surface of blast channel improves the mixing of natural gas with blast and increases completeness of gas combustion in it, but reduces the tuyere durability. One of the ways to simultaneously solve these problems is to install a heat-insulating ceramic insert in the tuyere blast channel. The insert significantly reduces heat losses through the tuyere surface, improves natural gas combustion in the blast channel due to its contact with hot walls of the insert instead of cold copper walls in its absence. This increases the temperature of the hot blast at the tuyere outlet. In addition, the insert affects the tuyere durability by reducing the heat flow acting on the tuyere. In this work, we studied influence of the ring groove and its parts in the insert on efficiency of its work. In the Ansys 21.1 software, the processes occurring in the blast channel of a blast furnace tuyere with a ceramic insert installed in it, having a groove of a quadrangular section in the form of a ring or its part in the circumferential direction, were simulated. It was

established that improvement of natural gas combustion in the tuyere blast channel is achieved using a ring groove or part of it from the side of gas supply.

Keywords: blast furnace, air tuyere, blast channel, ceramic insert, ring groove, Ansys modeling, heat transfer, natural gas combustion

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Prof. Radyuk A.G. for his advice on the possibility of using a groove in a ceramic insert to increase the efficiency of its use in air tuyere of blast furnace.

For citation: Albul S.V., Kobleev O.A., Levitskii I.A. Effect of ring groove in a heat-insulating insert on efficiency of its work in blast channel of blast furnace tuyere. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):415–420. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-415-420>

ВВЕДЕНИЕ

Через воздушные фурмы в доменную печь поступает горячее дутье, обогащенное кислородом, и природный газ (ПГ) [1 – 3] или ПГ и пылеугольное топливо, применение которых позволяет снизить количество кокса, необходимое для получения чугуна [4 – 6]. При этом с увеличением количества подаваемого ПГ ухудшается смешивание его с дутьем [7 – 9] и эффективность подачи уменьшается [10 – 12]. Поэтому авторы предлагают специальные решения, направленные на улучшение воспламенения и последующего горения ПГ в дутьевом канале [13 – 16]. Предлагаются различные способы улучшения смешивания ПГ и горячего дутья [17 – 20].

Хорошим средством повышения эффективности применения ПГ оказался его предварительный подогрев [21; 22].

Перспективным способом улучшения смешивания ПГ и горячего дутья является изготовление различных полостей на пути движения ПГ, которые увеличивают турбулентность его движения в фурме: выборка (канавка) в рьльной части [23], внутреннем стакане со стороны дутьевого канала [24] или в патрубке для подачи ПГ [25]. Однако интенсификация горения ПГ в дутьевом канале фурмы может привести к деформации или прогару внутреннего стакана. В связи с этим улучшение условий горения ПГ в дутьевом канале фурмы должно сопровождаться мероприятиями по теплозащите ее внутреннего стакана, в том числе использованием теплоизолирующей керамической вставки [26 – 28], обладающей высокой стойкостью [29 – 31].

Из-за сложности и важности исследования процессов, происходящих в воздушных фурмах и фурменной зоне доменной печи, их моделированию посвящено большое количество работ [32 – 34], включая одновременную подачу в дутьевой канал фурмы в качестве горючего ПГ и пылеугольного топлива [35; 36].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для повышения эффективности применения керамической вставки в данной работе рассматривается возможность использования кольцевой выборки или ее частей.

Целью работы является моделирование процессов движения текучих сред, теплообмена и горения ПГ в дутьевом канале для следующих вариантов исполнения керамической вставки:

– вставка в дутьевой канал выполнена без выборки (базовый вариант);

– четырехугольная кольцевая выборка расположена на расстоянии 20 мм от низа вставки, глубиной 3 мм, шириной 40 мм;

– полукольцевая выборка с вышеприведенными параметрами расположена сверху, т. е. со стороны газового патрубка;

– полукольцевая выборка с вышеприведенными параметрами расположена снизу, т. е. с противоположной стороны газового патрубка.

При выборе глубины и ширины выборки во вставке исходили из условия минимального ослабления и получения значимого эффекта от улучшения горения ПГ. Что касается расположения выборки на краю вставки, оно объясняется стремлением получить максимум интенсификации горения ПГ ближе к выходу из фурмы и в фурменной зоне.

Моделирование газодинамики, горения и теплообмена проводили в среде Ansys Fluent 21.1 для условий работы воздушных фурм и упрощающих допущений, принятых в работе [18], основными из которых являются следующие:

– процессы передачи теплоты воде системы охлаждения учитываются в расширенных граничных условиях;

– радиационный теплообмен внутри дутьевого канала не учитывается;

– для описания взаимодействия химических реакций и турбулентности используется модель *Finite Rate/Eddy dissipation*;

– для сокращения времени расчетов в качестве расчетной области рассматривается половина симметричной конструкции;

– рассматривается стационарная задача;

– применяется решатель по давлению;

– используется *realizable k-ε* модель турбулентности со стандартными пристеночными функциями, решаются уравнения энергии и конвективной диффузии для компонент системы метан–воздух с учетом возможного горения.

При этом в отличие от подхода работы [18], решается сопряженная задача теплообмена, т. е. явным образом рассчитывается перенос теплоты через твердые тела (вставку).

Схема расчетной области с учетом симметрии создана в приложении Design Modeler, а расчетная сетка – в приложении Ansys Meshing.

При моделировании исследовали стационарную

задачу, компоненты смеси метан–воздух рассматривали в приближении идеального газа (т. е. плотность считали зависящей от давления и температуры). В качестве материала рыльной части фурмы и внутреннего стакана рассматривали медь (свойства которой взяты из базы данных Ansys Fluent). В качестве материала вставки задавали корунд (плотность 3583 кг/м³, удельная теплоемкость 1291 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности 8,3 Вт/(м·К)). Зазор между вставкой и внутренним стаканом считали заполненным герметиком (плотность 1200 кг/м³, удельная теплоемкость 840 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности 0,4 Вт/(м·К)).

Граничные условия для дутья задавали в соответствии с табл. 1, для ПГ – в соответствии с табл. 2.

На наружной поверхности вставки (границе рас-

четной области) задавали расширенные граничные условия, учитывающие наличие зазора толщиной 2 мм и слоя меди толщиной 6 мм, на внешней поверхности которого происходит конвективное взаимодействие со средой, имеющей температуру 27 °С, с коэффициентом теплоотдачи $a = 5815$ Вт/(м²·К).

На границе текучей среды с рыльной частью также задавали расширенные граничные условия, учитывающие наличие слоя меди толщиной 14 мм, на внешней поверхности которого происходит такое же конвективное взаимодействие со средой, как и для меди толщиной 6 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ АНАЛИЗ

Основные результаты моделирования приведены

Т а б л и ц а 1

Параметры дутья во входном сечении

Table 1. Blast parameters in the inlet section

Параметр	Значение
Тип сечения	mass flow inlet
Состав дутья	30 % O ₂ , 70 % N ₂
Температура дутья	1200 °С
Массовый расход дутья	4,539 кг/с
Давление дутья (избыточное)	405,3 кПа
Уровень турбулентных пульсаций	5 %
Гидравлический диаметр	0,18 м

Т а б л и ц а 2

Параметры ПГ во входном сечении

Table 2. Parameters of natural gas in the inlet section

Параметр	Значение
Тип сечения	mass flow inlet
Состав	100 % CH ₄
Массовый расход ПГ	0,283 кг/с
Температура ПГ	27 °С
Уровень турбулентных пульсаций	5 %
Гидравлический диаметр	0,033 м

Т а б л и ц а 3

Расчетные параметры работы воздушной фурмы

Table 3. Design parameters of the air tuyere

Показатели*	Варианты расчета			
	без выборки	выборка		
		кольцевая	полукольцевая сверху	полукольцевая снизу
$Q_{д.вых}$, кВт	-3207,2	-3230,9	-3223,3	-3158,7
$Q_{р.ч}$, кВт	-26,3	-27,8	-26,4	-26,5
$Q_{реак}$, кВт	289,2	314,7	305,2	240,6
ΔQ , кВт	-0,042	-0,018	0,019	0,012
$T_{д.вых}$, К	1399,3	1407,2	1404,7	1385,7
CO ₂ вых	0,0105	0,0114	0,0111	0,0088
$v_{д.вых}$, м/с	217,8	218,9	218,7	216,1
$K_{вых}$, м ² /с ²	61,6	84,9	66,1	67,5

* Ввиду того, что расчетная область составила половину реальной конструкции, все величины, связанные с количеством теплоты, для получения реальных результатов должны быть увеличены в 2 раза.

$Q_{д.вых}$ – тепловой поток на выходе из дутьевого канала, кВт; $Q_{р.ч}$ – тепловой поток через рыльную часть, кВт; $Q_{реак}$ – теплота реакции горения, кВт; ΔQ – невязка теплового баланса, кВт; $T_{д.вых}$ – средняя температура дутья на выходе из фурмы, К; CO₂ вых – массовая доля CO₂ на выходе из фурмы; $v_{д.вых}$ – средняя скорость дутья на выходе из фурмы, м/с; $K_{вых}$ – кинетическая энергия турбулентности на выходе из фурмы, м²/с².

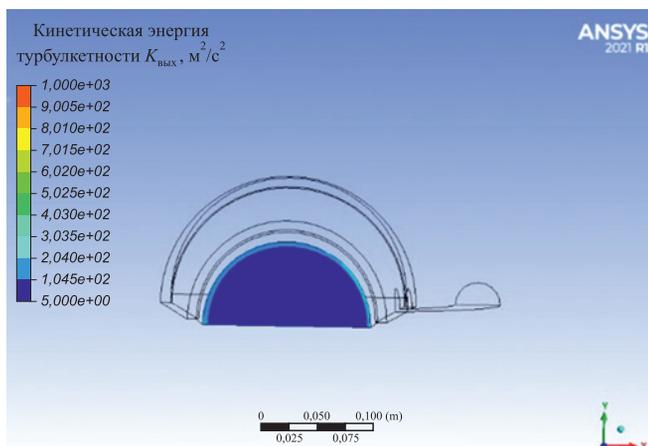


Рис. 1. Распределение кинетической энергии турбулентности на выходе из серийной фурмы

Fig. 1. Distribution of turbulence kinetic energy at the outlet of a serial tuyere

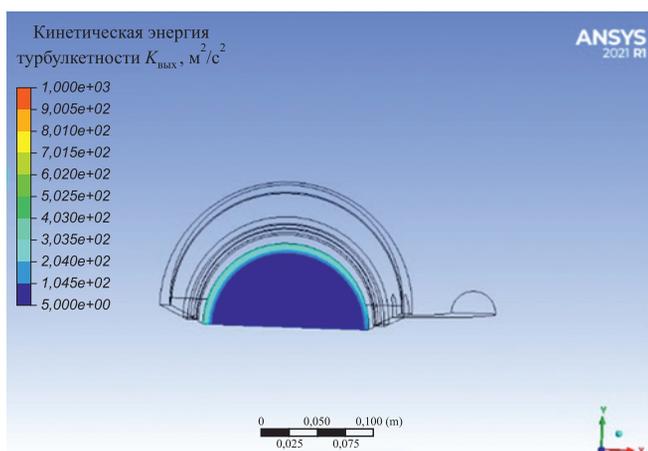


Рис. 2. Распределение кинетической энергии турбулентности на выходе из фурмы с кольцевой выборкой

Fig. 2. Distribution of turbulence kinetic energy at the outlet of a tuyere with ring groove

в табл. 3.

Кинетическая энергия турбулентности на выходе из фурмы представлена на рис. 1 и 2.

Из табл. 3 и рис. 1, 2 видно, что кольцевая выборка во вставке или выборка со стороны подачи ПГ способствует лучшему смешиванию природного газа и горячего дутья. В результате увеличивается теплота реакции горения газа и содержание CO_2 , а, следовательно, температура и скорость дутья на выходе из фурмы, что позволяет говорить о возможности увеличения подачи ПГ в воздушную фурму доменной печи.

Выводы

Наличие кольцевой выборки в теплоизолирующей вставке дутьевого канала фурмы доменной печи существенно влияет на горение ПГ в этом канале, при этом:

- полукольцевая выборка со стороны трубки подачи газа улучшает смешение газа с дутьем и ускоряет горение;
- кольцевая выборка в еще большей степени улучшает смешение газа с дутьем и ускоряет горение;
- полукольцевая выборка со стороны, противоположной трубке подачи газа, ухудшает смешение газа с дутьем и горение по сравнению с фурмой без выборки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Скрипаленко М.М. Моделирование температурного поля воздушных фурм доменных печей с помощью Deform 2D. *Металлург.* 2016;10:14–17.
Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Skripalenko M.M. Modeling of the temperature field of blast furnace tuyeres using Deform-2D software. *Metallurgist.* 2017;60(9–10):1011–1015.
<https://doi.org/10.1007/s11015-017-0400-5>
2. Filatov S., Kurunov I., Tihonov D. Reserves for rising the efficiency of blast furnace process. *Proceedings of 7th European Coke and Ironmaking Congress – ECIC.* 2016;184–191.
3. Peacey J.G., Davenport W.G. *The Iron Blast Furnace: Theory and Practice.* Pergamon; 1989.
4. Majeski A., Runstedtler A., D'Alessio J., Macfadyen N. Injection of pulverized coal and natural gas into blast furnaces for iron-making: Lance positioning and design. *ISIJ International.* 2015;55(7):1377–1383.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1377>
5. Silaen A.K., Okosun T., Chen Y., Wu B., Zhao J., Zhao Y., D'Alessio J., Capo J., Zhou C.Q. Investigation of high rate natural gas injection through various lance designs in a blast furnace. *Iron and Steel Technology.* 2015;1(3):1536–1549.
6. Okosun T., Street S., Chen Y., Zhao J., Wu B., Zhou C.Q. Investigation of co-injection of natural gas and pulverized coal in a blast furnace. *Proceedings of the AISTech 2015.* 2015;1581–1594.
7. Murao A., Fukada K., Matsuno H., Sato M., Akaotsu S., Saito Y., Matsushita Y., Aoki H. Effect of natural gas injection point on combustion and gasification efficiency of pulverized coal under blast furnace condition. *Tetsu-to-Hagane.* 2018;104(5):243–252.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2017-087>
8. Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I., Matsuzaki S. Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal. *Fuel Processing Technology.* 2017;161:289–294.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.034>
9. Shen Y., Zhou Y., Zhu T., Duan G. Thermotechnical performance of an air-cooled tuyere with air cooling channels in series. *Heat and Mass Transfer.* 2017;53(1):81–98.
<https://doi.org/10.1007/s00231-016-1801-x>
10. Pistorius P.C. Technical and economic evaluation of top gas recycling blast furnace ironmaking. *Proceedings of the Fray Int. Symp., 27 November – 1 December 2011, Cancun, Mexico.* 2011;5:223–232.
11. Филатов С.В., Курунов И.Ф., Грачев С.Н. и др. Доменное производство НЛМК: традиции, инновации, развитие. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации.* 2014;(10):30–34.
Filatov S.V., Kurunov I.F., Grachev S.N., etc. Blast furnace production at NLMK: Traditions, innovations, development

- Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2014;(10):30–34. (In Russ.).
12. Jampani M. *Increased use of natural gas in blast furnace iron-making: Ph.D. Thesis*. Pittsburgh, PA: Carnegie Mellon University; 2016.
 13. Liu X., Tang G., Silaen A.K., Street S.J., Zhou C.Q. Investigation of heat transfer phenomena in blast furnace tuyere/blowpipe region. *ASME 2017 Heat Transfer Summer Conf*. 2017:HT2017-4961. <https://doi.org/10.1115/HT2017-4961>
 14. Zhou Z., Wang G. Effect of recycled gas temperature on coal combustion in oxygen blast furnace. *Proceedings of the 2017 6th Int. Conf. on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2017), AER-Advances in Engineering Research*. 2017;143:1076–1079. <https://doi.org/10.2991/iceep-17.2017.186>
 15. Pistorius P.C., Gibson J., Jampani M. Natural gas utilization in blast furnace ironmaking: tuyere injection, shaft injection and prereduction. In: *Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies*. Wang S., Free M., Alam S., Zhang M., Taylor P. eds. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham; 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51091-0_26
 16. Wojewodka M.J., Keith J.P., Horvath S.D., Alter M.A., McGovern C.C. Natural gas injection maximization on C and D blast furnaces at ArcelorMittal Burns Harbor. *Proceedings of Iron & Steel Technology Conf. AISTech, 5-8 May 2014, Indianapolis, Indiana U.S.A.* 2014;767–780.
 17. Пат. 2191830 РФ, С21В7/16. *Воздушная фурма доменной печи* / Логинов В.Н., Нетронин В.И., Шатлов В.А. и др. № 2001129265/02; заявл. 30.10.01, опубл. 27.10.02; Бюл. № 30.
 18. Левицкий И.А., Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Сидорова Т.Ю. Влияние способа подачи природного газа на газодинамику и теплообмен в воздушной фурме доменной печи. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018;61(5):357–363. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-357-363>
Levitskii I.A., Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Sidorova T.Yu. Influence of the method of natural gas supplying on gas dynamics and heat transfer in air tuyere of blast furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(5):357–363. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-357-363>
 19. Пат. 2245373 РФ, С21В7/16. *Дутьевая фурма доменной печи* / Логинов В.Н., Суханов М.Ю., Ухов А.Д. и др. № 2003111093/02; заявл. 17.04.03, опубл. 27.01.05; Бюл. № 3.
 20. Горбатюк С.М., Тарасов Ю.С., Левицкий И.А., Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Влияние керамической вставки с завихрителем на газодинамику и теплообмен в воздушной фурме доменной печи. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(5):337–344. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-337-344>
Gorbatyuk S.M., Tarasov Yu.S., Levitskii I.A., Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Effect of a ceramic insert with swirler on gas dynamics and heat exchange in a blast furnace tuyere. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(5):337–344. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-337-344>
 21. Пат. 2449022 РФ, С21В7/16. *Способ охлаждения фурмы воздушного дутья и подачи природного газа в доменную печь и устройство для его осуществления* / Зайнуллин Л.А., Филатов С.В., Кушнарев А.В. и др. № 2010123224/02; заявл. 07.06.10, опубл. 20.12.11; Бюл. № 35.
 22. Jampani M., Gibson J., Pistorius P.C. Increased use of natural gas in blast furnace ironmaking: Mass and energy balance calculations. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019;50:1290–1299. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01538-8>
 23. Пат. 2280698 РФ, С21В7/16. *Воздушная фурма доменной печи* / Мокринский А.В., Шатлов В.А., Юрьев А.Б. и др. № 2005104595/02; заявл. 21.02.05, опубл. 27.07.06; Бюл. № 21.
 24. А.с. 517638 СССР, С21В7/16. *Фурма доменной печи* / Михайлов А.А., Ширшов С.Я., Чернобривец Б.Ф. и др. № 2103522; заявл. 10.02.75, опубл. 15.06.76.
 25. А.с. 910769 СССР, С21В7/16. *Дутьевая фурма доменной печи* / Гиммельфарб А.А., Медведев Н.М., Джусов А.Б. и др. № 2956367; заявл. 21.07.80, опубл. 07.03.82.
 26. Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Yakoev A.G., Pedos S.I. Improvement in service life of blast furnace tuyeres due to gas thermal spraying. *Stal'*. 2002;(6):11–12.
 27. Кириллова Н.Л., Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Снижение тепловых потерь через поверхность воздушных фурм доменных печей. *Металлург*. 2013;(10):28–31.
Kirillova N.L., Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Reducing heat loss through the surface of blast-furnace tuyeres. *Metallurgist*. 2014;57(9–10):878–882. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9816-3>
 28. Виноградов Е.Н., Радюк А.Г., Волков Е.А., Теребов А.Л., Сидорова Т.Ю. Снижение тепловых потерь через воздушную фурму доменной печи. *Сталь*. 2019;(11):9–12.
Vinogradov E.N., Radyuk A.G., Volkov E.A., Terebov A.L., Sidorova T.Yu. Reducing heat losses through blast furnace tuyeres. *Steel in Translation*. 2019;49(11):778–782. <https://doi.org/10.3103/S0967091219110160>
 29. Тарасов Ю.С., Скрипаленко М.М., Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Моделирование теплового и напряженно-деформированного состояния воздушных фурм доменных печей. *Металлург*. 2018;(11):9–13.
Tarasov Yu.S., Skripalenko M.M., Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Computer simulation of thermal and stress-strain state of blast furnace tuyeres. *Metallurgist*. 2019;62(11–12):1083–1091. <https://doi.org/10.1007/s11015-019-00760-8>
 30. Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Спиринов Н.А. Повышение стойкости воздушных фурм доменных печей. *Металлург*. 2018;(4):26–28.
Zainullin L.A., Epishin A.Y., Spirin N.A. Extending the life of blast-furnace air tuyeres. *Metallurgist*. 2018;62(3–4):322–325. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0663-5>
 31. Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Сидорова Т.Ю. Влияние шликерного покрытия на стойкость теплоизолирующей вставки в воздушной фурме доменной печи. *Металлург*. 2019;(11):21–25.
Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Sidorova T.Yu. Effect of slurry coating on the resistance of thermal insulation insert in blast furnace air tuyere. *Metallurgist*. 2020;63(11–12):1153–1159. <https://doi.org/10.1007/s11015-020-00935-8>
 32. Fu D., Tang G., Zhao Y., D'Alessio J., Zhou C.Q. Integration of tuyere, raceway and shaft models for predicting blast furnace process. *JOM*. 2018;70(6):951–957. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2614-1>

33. Dong Z., Wang J., Zuo H., She X., Xue Q. Analysis of gas-solid flow and shaft-injected gas distribution in an oxygen blast furnace using a discrete element method and computational fluid dynamics coupled model. *Particuology*. 2017;32:63–72.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.07.008>
34. Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Sidorova T.Y. Thermal state of air tuyeres in blast furnaces. *Steel in Translation*. 2016;46(9): 624–628. <https://doi.org/10.3103/S0967091216090084>
35. Yeh C.P., Du S.W., Tsai C.H., Yang R.J. Numerical analysis of flow and combustion behavior in tuyere and raceway of blast furnace fueled with pulverized coal and recycled top gas. *Proceedings of the ICE – Energy*. 2012;42(1):233–240.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.065>
36. Chen Y., Fu D., Zhou C.Q. Numerical simulation of the co-injection of natural gas and pulverized coal in blast furnace. *Proceedings of the AISTech 2013*. 2013;573–580.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2948.2967>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сергей Валерьевич Албул, старший преподаватель кафедры «Инжиниринг технологического оборудования», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ORCID: 0000-0003-1802-7378

E-mail: albul@misis.ru

Олег Анатольевич Кобелев, д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», главный специалист ГК «РОСАТОМ», Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения, ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

E-mail: oakobelev@cniitmash.com

Игорь Анисимович Левицкий, к.т.н., доцент кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-9345-3628

E-mail: lewwwis@mail.ru

Sergei V. Albul, Senior Lecturer of the Chair “Engineering of Technological Equipment”, National University of Science and Technology “MISIS”

ORCID: 0000-0003-1802-7378

E-mail: albul@misis.ru

Oleg A. Kobelev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology “MISIS”, Chief Specialist of State Corporation “ROSATOM”, JSC Russian State Research Center “CNIITMASH”

E-mail: oakobelev@cniitmash.com

Igor’ A. Levitskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies”, National University of Science and Technology “MISIS”

ORCID: 0000-0002-9345-3628

E-mail: lewwwis@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

С. В. Албул – проведение расчетов и моделирования, анализ результатов исследований, подготовка текста.

О. А. Кобелев – постановка целей и задач исследования, анализ исследования, научное руководство.

И. А. Левицкий – формирование концепции, постановка целей и задач исследования, научное руководство.

S. V. Albul – calculations and modeling, analysis of the research results, writing the text.

O. A. Kobelev – setting the research goals and objectives, research analysis, scientific guidance.

I. A. Levitskii – concept formation, setting the research goals and objectives, scientific guidance.

Поступила в редакцию 08.06.2023

После доработки 22.06.2023

Принята к публикации 30.07.2023

Received 08.06.2023

Revised 22.06.2023

Accepted 30.07.2023



УДК 621.787:621.9.048

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-421-426

Оригинальная статья
Original article

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ КОМБИНИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ МАРКИ 40Х НА ЕЕ СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ

А. С. Симачёв[✉], Т. Н. Осколкова, Р. А. Шевченко

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

✉ simachev_as@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрено влияние комбинированной электромеханической обработки по трем различным режимам на структуру и твердость поверхностных слоев стали марки 40Х в нормализованном состоянии (исходная структура). Режимы отличаются друг от друга разной приложенной нагрузкой и количеством импульсов. Приложенная нагрузка по режимам 1 и 2 (сила тока 39 кА, время импульса 0,02 с, количество импульсов 1) составляет 100 и 250 МПа. Отличительной особенностью режима 3 по сравнению с режимом 2 является большее количество импульсов (два). Металлографически установлено, что во всех трех случаях формируется упрочненный поверхностный слой разной толщины (от 300 до 1200 мкм) с твердостью 593 – 598 НВ, состоящий из двух зон (поверхностной зоны со структурой мелконгольного мартенсита; переходной зоны, плавно переходящей в исходную феррито-перлитную структуру). Переходная зона (обработка по режиму 1) в своей структуре содержит мартенсит и феррит. Переходная зона (обработка по режиму 2) состоит из видманштеттовой структуры. Более существенная по толщине поверхностная зона разогрева по этому режиму (700 мкм) по сравнению с обработкой по режиму 1 (300 мкм) в сочетании и интенсивным отводом тепла способствовали формированию видманштеттовой структуры, которая является дефектной и недопустимой для эксплуатации. Переходная зона при обработке по режиму 3 имеет структуру мартенсит и феррит. Формирования дефектной видманштеттовой структуры в переходной зоне не происходит, поскольку при обработке применяется в два раза больше импульсов, чем по режиму 2. Это способствует прогреву поверхностного слоя на большую глубину (1200 мкм), и, следовательно, структурообразование в переходной зоне происходит из межкритического интервала $Ag_3 - Ag_1$.

Ключевые слова: сталь, твердость, микроструктура, поверхностная комбинированная электромеханическая обработка

Для цитирования: Симачев А.С., Осколкова Т.Н., Шевченко Р.А. Исследование влияния режимов комбинированной электромеханической обработки стали марки 40Х на ее структуру и твердость. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):421–426. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-421-426>

INFLUENCE OF COMBINED ELECTROMECHANICAL PROCESSING MODES OF 40KH STEEL ON ITS STRUCTURE AND HARDNESS

A. S. Simachev[✉], T. N. Oskolkova, R. A. Shevchenko

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

✉ simachev_as@mail.ru

Abstract. The paper considers the effect of combined electromechanical processing in three different modes on the structure and hardness of the surface layers of 40Kh steel, which was in a normalized state (the original structure). The modes differ from each other by the different applied load and the number of pulses. The applied load in modes 1 and 2 (current strength 39 kA, pulse time 0.02 s, number of pulses 1) is 100 and 250 MPa, respectively. A distinctive feature of mode 3 compared to mode 2 is a greater number of pulses (two). Metallographically it was established that in all three cases a hardened surface layer of different thickness (from 300 to 1200 μm) with a hardness of 593 – 598 HV is formed, consisting of two zones (a surface zone with a structure of fine-needle martensite; a transition zone smoothly transitioning into the initial ferrite structure). The transition zone (treatment according to mode 1) in its structure contains martensite and ferrite. The transition zone (mode 2 processing) consists of a Widmanstett structure. A more substantial surface heating zone according to this mode (700 μm) in comparison with the processing according to mode 1 (300 μm) in combination with intensive heat removal contributed to the formation of a Widmanstett structure, which is defective and unacceptable for operation. The transition zone with the processing according to mode 3 has the structure of martensite and ferrite. The formation of a defective Widmanstett structure in the transition zone does not occur, since 2 times more pulses are used during processing than in mode 2. This contributes to the heating of the surface layer to a greater depth (1200 μm), and, consequently, the structure formation in the transition zone occurs from the intercritical interval $Ag_3 - Ag_1$.

Keywords: steel, hardness, microstructure, surface combined electromechanical processing

For citation: Simachev A.S., Oskolkova T.N., Shevchenko R.A. Influence of combined electromechanical processing modes of 40Kh steel on its structure and hardness. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):421–426. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-421-426>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие машиностроения в России невозможно представить без применения среднеуглеродистых улучшаемых сталей. Рассматриваемые стали чаще всего работают в триботехнических условиях, поэтому создание на их поверхности упрочненных слоев позволит значительно повысить надежность и долговечность деталей машин [1 – 3], а также поверхностную твердость [4; 5], что приведет, несомненно, к повышению износостойкости применяемой стали в целом. Так, например, повышение износостойкости режущих инструментов – основная проблема металлообработки промышленности [6 – 8].

Высокие показатели поверхностной твердости в настоящее время достигаются, в основном, за счет применения различных методов упрочнения поверхности деталей с целью создания слоев и покрытий с заданными свойствами [9; 10]. Анализ литературных данных [11 – 13] показывает, что в настоящее время существует множество способов поверхностного упрочнения сталей, среди которых совместная электромеханическая с ультразвуковой обработкой и электромеханическая обработка с динамическим силовым воздействием.

В работах [14; 15] эффективным методом поверхностного упрочнения деталей машин является комбинированная электромеханическая обработка (КЭМО). Такая обработка приводит к поверхностному упрочнению путем электромеханической обработки (ЭМО) и пластической деформации поверхностного слоя.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе использовали образцы 10×10×20 мм после нормализации стали марки 40X, химический состав которой соответствует требованиям ГОСТ 4543 – 2016. Поверхностное упрочнение образ-

цов проводили способом КЭМО на сварочной рельефной машине МР 2517 по режимам, представленным в таблице и на рис. 1.

Машина МР 2517 переменного тока с одним сварочным трансформатором с номинальной силой сварочного тока 25 кА оборудована пневматическим приводом / сжатия обрабатываемых деталей. Сварочный корпус машины выполнен в виде жесткой скобы. Ток в машине коммутируется тиристорными контакторами и протекает через специально подготовленные электроды 2 с уменьшенным поперечным сечением, что позволяет достигать высокой плотности электрического тока на обрабатываемой поверхности образца 3. Для управления циклом КЭМО используется бесконтактная аппаратура, позволяющая осуществлять регулирование тока, модуляцию и многоимпульсные включения.

Способ КЭМО включает в себя воздействие на поверхностный слой электрического тока больших значений и поверхностной пластической деформации. В результате этого поверхность стали нагревается до температур 1000 – 1300 °С [16 – 18]. При интенсивном охлаждении поверхности путем отвода тепла в глубь материала и окружающую среду происходят фазовые превращения (сверхскоростная закалка) с образованием мартенситных структур.

Металлографические исследования упрочненных слоев проводили с использованием микроскопа OLIMPUS – GX 50 методом измерения микротвердости (прибор HVS-1000) по ГОСТ 2999 – 75 «Металлы

Режимы обработок стали марки 40X способом комбинированной ЭМО

Treatment modes of 40Kh steel by combined electromechanical processing

Режим	Сила тока, кА	Время импульса, с	Количество импульсов	Приложенная нагрузка, МПа
1	39	0,02	1	100
2	39	0,02	1	250
3	39	0,02	2	250

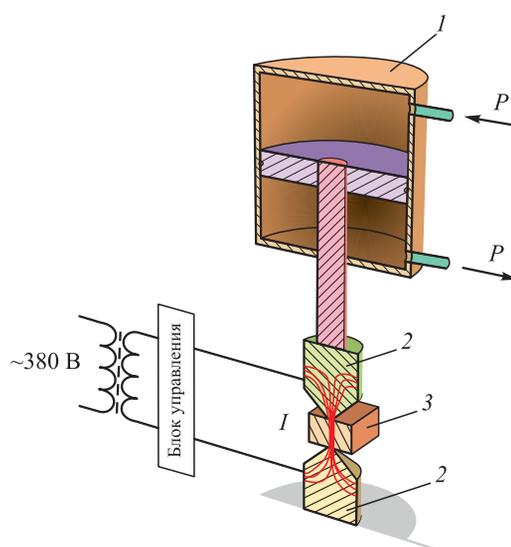


Рис. 1. Схема установки для комбинированной электромеханической обработки

Fig. 1. Scheme of the installation for combined electromechanical processing

и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу» и методом оценки величины зерна в соответствии с ГОСТ 5639 – 82 «Методы выявления и определения величины зерна».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая металлография образцов после обработки по режиму 1 (сила тока 39 кА, время импульса

0,02 с, количество импульсов 1, приложенная нагрузка 100 МПа) выявила образование на поверхности стали слоя, состоящего из двух зон общей толщиной 300 мкм с измененной микроструктурой по сравнению с исходной (рис. 2). Первая (поверхностная) зона толщиной 150 мкм (рис. 2, а, б) состоит из мелкоигольчатого мартенсита с твердостью 598 HV и номером зерна 8. Вторая переходная зона толщиной 150 мкм (рис. 2, а, в) состоит из мартенсита и феррита с твердостью 275 HV и номером зерна 7. Ниже располагается исходная структура феррита и перлита с твердостью 188 HV и номером зерна 6 [19; 20].

Образцы после КЭМО по режиму 2 (сила тока 39 кА, время импульса 0,02 с, приложенная нагрузка 250 МПа, количество импульсов 1) имеют упрочненный слой толщиной 700 мкм (рис. 3, а), который состоит из двух зон: первая (поверхностная) зона толщиной 500 мкм и номером зерна 7, 8 представлена мелкоигольчатым мартенситом (рис. 3, а, б) с твердостью 593 HV. Ниже расположена переходная зона (рис. 3, а, в) толщиной 200 мкм со структурой перлита и феррита с видманштеттовой направленностью. Твердость этой зоны 233 HV, номер зерна 4, 5. Переходная зона глубже переходит в исходную феррито-перлитную структуру. Более существенная по толщине поверхностная зона разогрева по рассматриваемому режиму (700 мкм) по сравнению с режимом 1 (300 мкм) и в сочетании с интенсивным отведением тепла от этой зоны поспособствовали формированию видманштеттовой структуры, которая является дефектной и недопустимой для эксплуатации.

Обработку по режиму 3 проводили при следующих параметрах: сила тока 39 кА, время импульса 0,02 с, приложенная нагрузка 250 МПа, количество импульсов 2. Микроструктура стали после упрочнения способом КЭМО (по режиму 3) представлена на рис. 4.

Металлографически выявлено увеличение толщины упрочненного слоя до 1200 мкм (рис. 4, а). Этот слой, как и в предыдущих случаях, состоит из двух зон: поверхностной толщиной 1000 мкм с номером зерна 7 со структурой мелкоигольчатого мартенсита (рис. 4, б) с твердостью 598 HV; ниже этой зоны располагается переходная зона толщиной 200 мкм со структурой мартенсита и феррита (твердость 275 HV) и номером зерна 6 (рис. 4, в). Далее упрочненный слой плавно переходит в исходную структуру феррита и перлита с номером зерна 6 и твердостью 190 HV.

Металлографически не идентифицируется дефектная видманштеттовая структура в переходной зоне, так как обработка стали марки 40X по режиму 3 способствует прогреву поверхностного слоя на большую глубину, и, следовательно, структурообразование в переходной зоне происходит из межкритического интервала $Ar_3 - Ar_1$ (рис. 4, в).

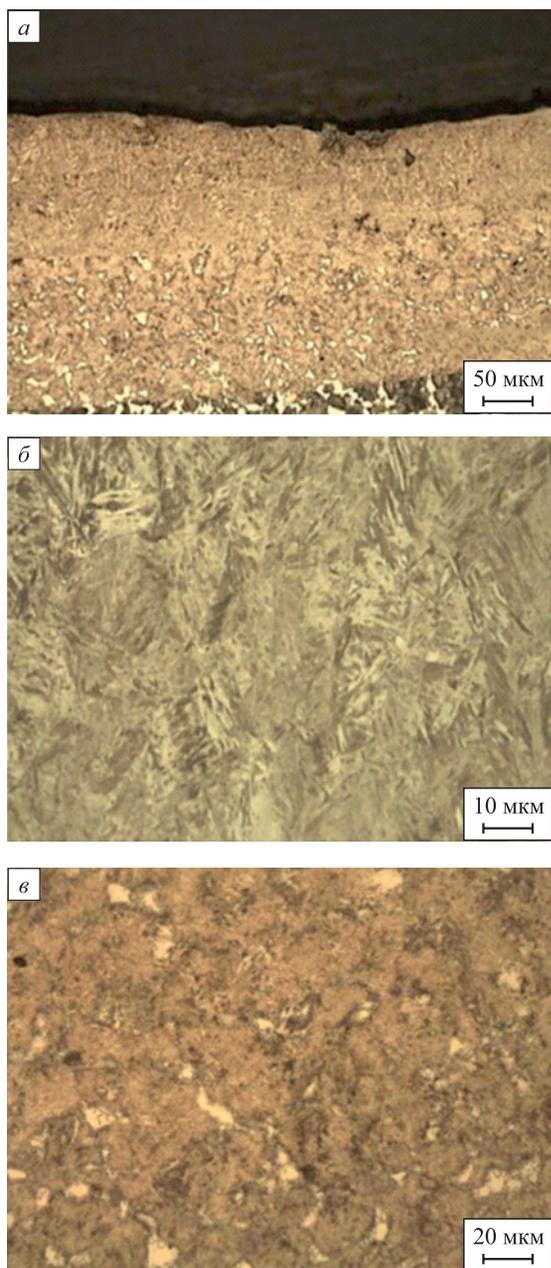


Рис. 2. Микроструктура стали марки 40X после комбинированной электромеханической обработки по режиму 1:
а – внешний вид упрочненного слоя;
б – внешняя упрочненная зона; в – переходная зона

Fig. 2. Microstructure of 40Kh steel after combined electromechanical processing according to mode 1:
а – appearance of the hardened layer;
б – external hardened zone; в – transition zone

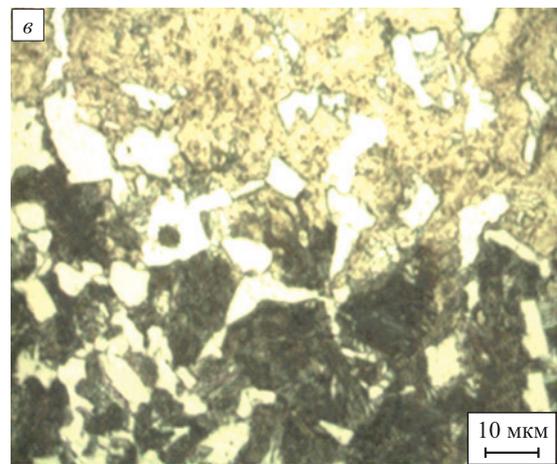
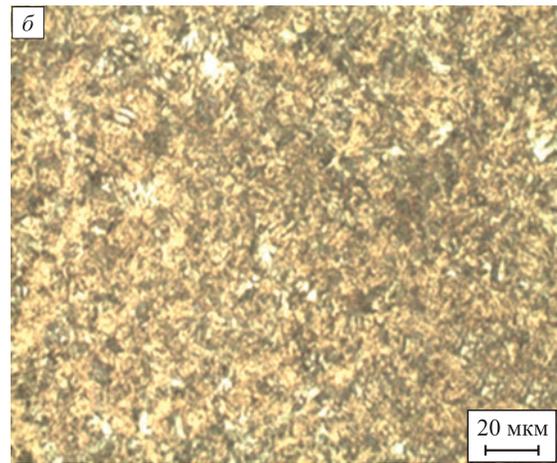
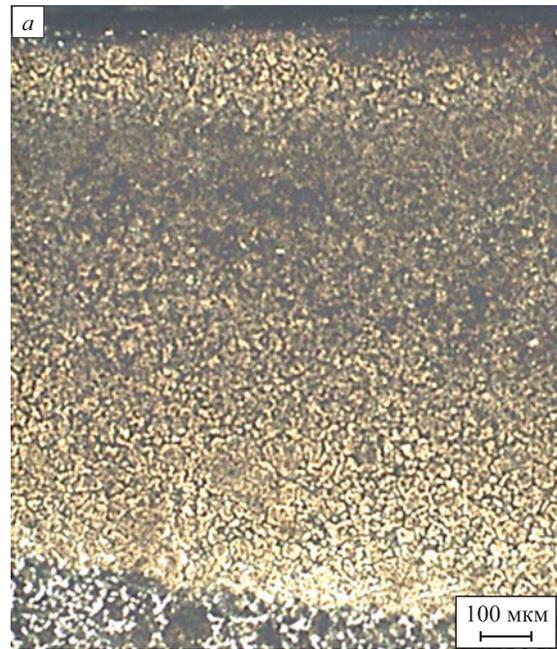
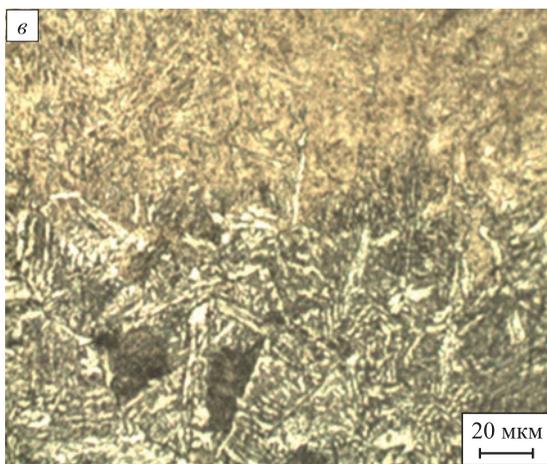
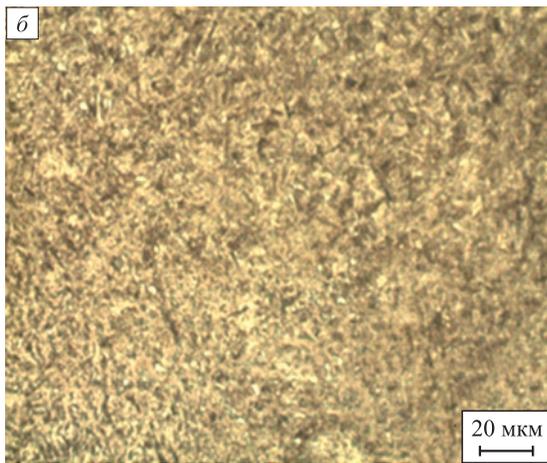
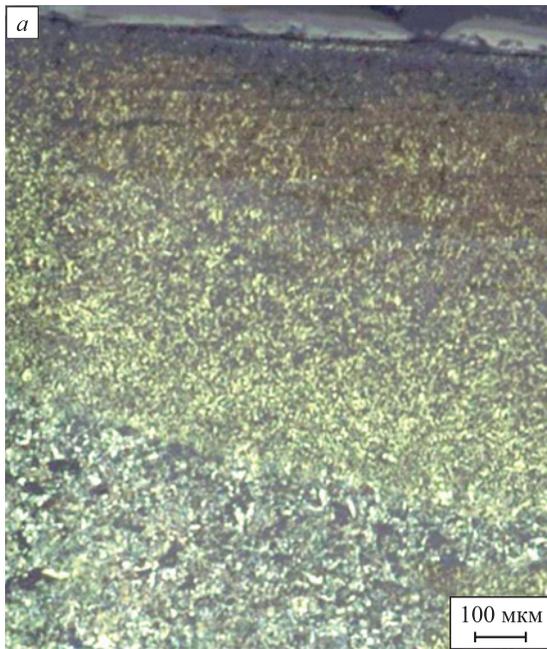


Рис. 3. Микроструктура стали марки 40Х после комбинированной электромеханической обработки по режиму 2:
a – внешний вид упрочненного слоя;
б – внешняя упрочненная зона; *в* – переходная зона

Fig. 3. Microstructure of 40Kh steel after combined electromechanical processing according to mode 2:
a – appearance of the hardened layer;
б – external hardened zone; *в* – transition zone

Рис. 4. Микроструктура стали марки 40Х после комбинированной электромеханической обработки по режиму 3:
a – внешний вид упрочненного слоя;
б – внешняя упрочненная зона; *в* – переходная зона

Fig. 4. Microstructure of 40Kh steel after combined electromechanical processing according to mode 3:
a – appearance of the hardened layer;
б – external hardened zone; *в* – transition zone

Выводы

На поверхности стали марки 40X со структурой в исходном нормализованном состоянии феррита и перлита получены способом комбинированной электро-механической обработки поверхностные слои толщиной 300 – 1200 мкм со структурой мелкоигльчатого мартенсита с твердостью 598 HV. Исследования показали, что рациональными режимами обработки по структурообразованию и полученной поверхностной твердостью являются режимы 1 и 3. Поверхностный слой, полученный по этим режимам, состоит из мелкоигльчатого мартенсита, ниже которого располагается переходная зона со структурой мартенсита и феррита, плавно переходящая в исходную феррито-перлитную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Panin S.V., Klimenov V.A., Seifullina M.P., Pochivalov Yu.I., Ovechkin B.B. Effect of ultrasonic treatment of fused gas-thermal coatings on the character of deformation and fracture of “coating – substrate” compositions at three-point bending. *Physical Mesomechanics*. 2004;7(1-2):107–116.
- Varga G. Effects of technological parameters on the surface texture of burnished surfaces. *Engineering Materials*. 2014;581:403–408.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.581.403>
- Malaki M., Ding H. A review of ultrasonic peening treatment. *Materials and Design*. 2015;87:1072–1086.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.108>
- Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377:38–45.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261>
- Wang Z., Lu K. Diffusion and surface alloying of gradient nanostructured metals. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017;8:547–560. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.59>
- Sidashov A.V., Kozakov A.T., Yaresko S.I. Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy study of the tribocontact surface after laser modification. *Materials Science Forum*. 2016;870:298–302.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.298>
- Yaresko S.I. Application features of the cutting tool, hardened by laser pulsed radiation. *Materials Science Forum*. 2016;870:46–51.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.46>
- Ogin P.A., Levashkin D.G., Yaresko S.I., Block-modular principle of build composition automatically changeable laser modules for CNC machines. *Procedia Engineering*. 2017;206:1298–1302.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.634>
- Ivancivsky V.V., Zverev E.A., Vakhrushev N.V., Bandyurov I.V. Adhesion strength research of wear-resistant ceramic-metal plasma coatings. *Actual Problems in Machine Building*. 2016;(3):77–82.
- Loginova M.V., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Sobachkin A.V., Negodyaev A.Z., Gradoboev A.V. Structural transformations in mechanically activated powder mixtures Ti + Al under the influence of γ -irradiation. *Actual Problems in Machine Building*. 2016;(3):398–404.
- Edigarov V.R., Litau E.V., Morgunov A.P. The influence of process parameters of the electromechanical handling on its features. *Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics)*. 2014:7005647.
<https://doi.org/10.1109/Dynamics.2014.7005647>
- Матлин М.М., Дудкина Н.Г., Дудкин А.Д. Особенности формирования упрочненного слоя при электро-механической обработке с динамическим силовым воздействием. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007;(6(30)):38–41. Matlin M.M., Dudkina N.G., Dudkin A.D. Features of formation of the strengthened surface layer upon electromechanical treatment with dynamic effort. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2007;(6(30)):38–41. (In Russ.).
- Косогооров В.А., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Денисевич Д.С., Косогоорова П.В. Комбинированное поверхностное упрочнение стальных сплавов на основе электро-механической и ультразвуковой обработок. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2014;(1(128)):10–14. Kosogorov V.A., Bagmutov V.P., Zakharov I.N., Denisovich D.S., Kosogorova P.V. Combined surface hardening of steel based alloys on electromechanical and ultrasonic treatments. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014;(1(128)):10–14. (In Russ.).
- Эдигаров В.Р., Килунин И.Ю., Дегтярь В.В. Классификация комбинированных методов обработки на основе электро-механического упрочнения. *Современные наукоёмкие технологии*. 2012;(3):32–36. Edigarov V.R., Kilunin I.Yu., Degtyar' V.V. Classification of combined processing methods based on electromechanical hardening. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2012;(3):32–36. (In Russ.).
- Эдигаров В.Р., Малий В.В. Повышение износостойкости деталей ходовой части многоцелевых гусеничных машин комбинированными методами электро-механической обработки. *Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии*. 2014;(4(38)):57–64. Edigarov V.R., Malyi V.V. Improving wear resistance of details of multi-purpose tracked machines' running gear by combined methods of electromechanical processing. *Vestnik Sibirskoi gosudarstvennoi avtomobil'no-dorozhnoi akademii*. 2014;(4(38)):57–64. (In Russ.).
- Киричек А.В., Соловьев Д.Л., Лазуткин А.Г. *Технология и оборудование статико-импульсной обработки поверхностным пластическим деформированием: библиотека технолога*. Москва: Машиностроение; 2004:288.
- Эдигаров В.Р., Алимбаева Б.Ш., Перков П.С. Упрочнение поверхностных слоев деталей электро-механической обработкой с дополнительной деформацией поверхностного слоя. *Научный альманах*. 2016;10(3(24)):351–354.
<https://doi.org/10.17117/na.2016.10.03.351> Edigarov V.R., Alimbaeva B.Sh., Perkov P.S. Hardening of blankets of details by electromechanical processing with additional deformation of a blanket. *Nauchnyi al'manakh*. 2016;10(3(24)):351–354. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17117/na.2016.10.03.351>
- Горленко А.О. Упрочнение поверхностей трения деталей машин при электро-механической обработке. *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2011;(3(31)):4–8.

Gorlenko A.O. Hardening of friction surfaces of machine parts during electromechanical processing. *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011;(3(31)):4–8. (In Russ.).

19. Кашин С.С., Шевченко Р.А., Осколкова Т.Н. Упрочнение поверхности стали марки 40Х способом электромеханической обработки. В кн.: *Сб. науч. трудов Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения.*

Ч. 2. Технические науки». Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2021:231–234.

20. Кашин С.С., Осколкова Т.Н., Шевченко Р.А. Поверхностное упрочнение стали марки 40Х методом комбинированной электромеханической обработки. В кн.: *Сб. науч. трудов XXI Международной науч.-практич. конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество. Ч. 2»*. Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2021;2: 34–36.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Артем Сергеевич Симачёв, к.т.н. доцент кафедры обработки металлов давлением и металловедения. ЕВРАЗ ЗСМК, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

Татьяна Николаевна Осколкова, д.т.н., профессор кафедры обработки металлов давлением и металловедения. ЕВРАЗ ЗСМК, Сибирский государственный индустриальный университет

ORCID: 0000-0003-1310-1284

E-mail: oskolkovatiana@yandex.ru

Роман Алексеевич Шевченко, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов, Сибирский государственный индустриальный университет

E-mail: shefn1200@mail.ru

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

ORCID: 0000-0002-9712-3757

E-mail: simachev_as@mail.ru

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

ORCID: 0000-0003-1310-1284

E-mail: oskolkovatiana@yandex.ru

Roman A. Shevchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Ferrous Metallurgy, Siberian State Industrial University

E-mail: shefn1200@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. С. Симачев – разработка концепции научных исследований, проведение упрочняющей поверхностной обработки по разным режимам, обработка полученных результатов, написание текста статьи.

Т. Н. Осколкова – обработка полученных результатов и их обсуждение.

Р. А. Шевченко – представление схемы установки для комбинированной электромеханической обработки, описание принципа ее работы.

A. S. Simachev – development of the concept of scientific research, carrying out hardening surface processing according to different modes, processing of the obtained results, writing the text.

T. N. Oskolkova – processing of the obtained results and their discussion.

R. A. Shevchenko – presentation of scheme of the installation for combined electromechanical processing, description of the principle of its operation.

Поступила в редакцию 27.06.2022

После доработки 10.11.2022

Принята к публикации 14.11.2022

Received 27.06.2022

Revised 10.11.2022

Accepted 14.11.2022



УДК 536.425:539.25:539.351

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-427-433

Оригинальная статья
Original article

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЭС ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Ю. Ф. Иванов¹, В. В. Шугуров¹, А. Д. Тересов¹,
Е. А. Петрикова¹, М. О. Ефимов²¹ Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3)² Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

✉ yufi55@mail.ru

Аннотация. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются наиболее активно исследуемыми материалами последних десятилетий. В настоящей работе ВЭС неэквивалентного состава AlCrFeCoNi изготовлен по технологии холодного переноса металла и исследован методами современного физического материаловедения. Выполнен анализ элементного и фазового составов, дефектной субструктуры и трибологических свойств поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексной обработки, которая сочетает напыление пленки (В + Cr) и облучение импульсным электронным пучком в среде аргона. В исходном состоянии сплав имеет простую кубическую решетку с параметром 0,28795 мкм, средний размер зерна ВЭС составляет 12,3 мкм. Химический состав: 33,4 % Al; 8,3 % Cr; 17,1 % Fe; 5,4 % Co; 35,7 % Ni (ат.). Элементы распределены квазипериодически. Выявлен режим облучения (плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см²; длительность облучения 200 мкс, количество импульсов 3; частота импульсов 0,3 с⁻¹), который позволяет повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в пять раз), снизить коэффициент трения в 1,3 раза. При плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см² поверхность фрагментируется сеткой микротрещин. Размеры фрагментов изменяются в пределах 40 – 200 мкм. Увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к полному растворению пленки (В + Cr). Независимо от величины плотности энергии пучка электронов ВЭС является однофазным материалом, имеет простую кубическую кристаллическую решетку. Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к формированию субзеренной структуры (150 – 200 нм). Высказывается предположение, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4,5 раза) снижением среднего размера зерна, формированием частиц оксидов хрома и алюминия, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, технология холодного переноса металла, система пленка/подложка, электронно-ионно-плазменная обработка, элементный и фазовый состав, дефектная структура

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00183), <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – модифицирование ВЭС, исследование структуры и свойств модифицированного слоя ВЭС; при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452) – изготовление образцов ВЭС с помощью технологии холодного переноса металла.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Тересов А.Д., Петрикова Е.А., Ефимов М.О. Структура и свойства поверхностного слоя ВЭС после электронно-ионно-плазменной обработки. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):427–433. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-427-433>

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HEA SURFACE LAYER AFTER ELECTRON-ION-PLASMA PROCESSING

Yu. F. Ivanov¹, V. V. Shugurov¹, A. D. Teresov¹,
E. A. Petrikova¹, M. O. Efimov²¹ Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/3 Akademicheskii Ave., Tomsk 634055, Russian Federation)² Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

✉ yufi55@mail.ru

Abstract. High-entropy alloys (HEAs) are the most actively researched materials of recent decades. In the present work, the non-equivalent AlCrFeCoNi wind turbine is manufactured using cold metal transfer technology and investigated by the methods of modern physical materials science.

The authors analyzed the elemental and phase compositions, defective substructure and tribological properties of the HEA surface layer formed as a result of complex processing, which combines the deposition of a film (B + Cr) and irradiation with a pulsed electron beam in an argon medium. In the initial state, the alloy has a simple cubic lattice with a lattice parameter of 0.28795 μm , the average grain size of the HEA is 12.3 μm . Chemical composition of the HEA is as follows, at. %: 33.4 Al; 8.3 Cr; 17.1 Fe; 5.4 Co; 35.7 Ni. The elements are distributed quasi-periodically. The irradiation mode was revealed (electron-beam energy density 20 J/cm^2 ; irradiation duration 200 μs , number of pulses 3; pulse frequency 0.3 s^{-1}), which allows to increase microhardness (almost twice) and wear resistance (more than by five times), to reduce the friction coefficient by 1.3 times. At an electron-beam energy density of 20 J/cm^2 , the surface is fragmented by a grid of microcracks. Size of the fragments varies between 40 – 200 μm . An increase in the electron-beam energy density leads to complete dissolution of the film (B + Cr). Regardless of the magnitude of the electron-beam energy density, the wind turbine is a single-phase material and has a simple cubic crystal lattice. High-speed crystallization of the surface layer leads to the formation of a subgrain structure (150 – 200 nm). It is suggested that an increase in the strength and tribological properties of wind turbines is due to a significant (by 4.5 times) decrease in the average grain size, formation of chromium and aluminum oxide particles, and introduction of boron atoms into the crystal lattice of wind turbines.

Keywords: high-entropy alloy, cold metal transfer technology, film/substrate system, electron-ion-plasma processing, elemental and phase composition, defect structure

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-19-00183 – modification of HEA, study of the structure and properties of the modified HEA layer; and project No. 20-19-00452 – production of HEA samples using cold metal transfer technology).

For citation: Ivanov Yu. F., Shugurov V.V., Teresov A.D., Petrikova E.A., Efimov M.O. Structure and properties of HEA surface layer after electron-ion-plasma processing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):427–433. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-427-433>

ВВЕДЕНИЕ

Научный интерес к разработке и исследованию высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) связан с их уникальной микроструктурой [1; 2], композиционным составом [3] и механическими свойствами [4 – 6]. В отличие от традиционных сплавов, которые содержат один или два основных элемента, высокоэнтропийные сплавы состоят из нескольких основных элементов (не менее пяти), находящихся в эквимольном или в близком к эквимольному соотношении. Оригинальные результаты, полученные в области ВЭС, подробно рассмотрены в аналитических обзорах [7 – 9] и монографиях (например, [10]), где описаны микроструктура, свойства, термодинамика, рассмотрены результаты моделирования структуры и обсуждены новые методы получения многокомпонентных сплавов. Значительные усилия предпринимаются для решения проблемы повышения механических свойств пятикомпонентных сплавов типа MnCoCrFeNi и AlCoCrFeNi путем зернограничного упрочнения [11; 12], твердорастворного упрочнения [13 – 16], упрочнения выделениями [17]. Проводятся и соответствующие теоретические разработки [18]. В работе [13] предложен способ повышения прочности путем частичной аморфизации, поскольку такая структура не содержит границ зерен или дислокаций. В целях улучшения свойств поверхности ВЭС подвергаются различным видам поверхностной обработки. Так, в работе [19] был проведен обзор различных методов обработки и их влияния на поверхность ВЭС CoCrFeMnNi, полученного методом селективного лазерного плавления. Были рассмотрены следующие виды обработки: электролитическое полирование, электроэрозионная обработка, фрезерование, шлифование, механическая полировка с использованием абразивов, а также комбинирование этих методов. Результаты продемонстрировали, что шлифование приводит к сглаживанию поверхности и увеличению микротвердости,

однако оставляет следы от воздействия инструмента и остаточные напряжения, которые возникают вследствие деформации микроструктуры. Механическая полировка с использованием абразивов способствует созданию сверхгладкой поверхности без подповерхностных повреждений. Электроэрозионная обработка вызывает оплавление поверхности, что приводит к увеличению остаточных напряжений и микротвердости. Применение электролитического полирования совместно с другими методами сглаживает поверхность, удаляя остаточные напряжения и повреждения, полученные при предыдущей обработке. Однако использование электролитического полирования отдельно от других методов не приводит к микрометровому уровню поверхностной шероховатости. В работе [20] проблема низкой прочности и износостойкости сплава CoCrFeMnNi, имеющего ГЦК кристаллическую решетку, была решена методом порошкового борирования (*powder-pack boriding*). В результате обработки был образован двойной слой, обогащенный кремнием и бором. Установлено, что микротвердость и износостойкость борированных образцов увеличиваются. Одним из наиболее перспективных и продемонстрировавших высокую эффективность методов поверхностного упрочнения изделий является электронно-пучковая обработка [9; 10]. Такая обработка обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^6 K/c) поверхностного слоя до заданных температур и его последующее охлаждение со скоростью 10^4 – 10^9 K/c за счет теплоотвода в основном в объем материала. В результате в поверхностном слое образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния.

Целью настоящей работы является анализ элементного и фазового составов, дефектной субструктуры поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексной обработки, сочетающей напыление пленки (B + Cr) и облучение импульсным электронным пучком.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использован высокоэнтропийный сплав элементного состава AlCrFeCoNi, полученный по технологии холодного переноса металла [20]. Размеры образцов $15 \times 15 \times 5$ мм. Обработку поверхностного слоя ВЭС проводили следующим образом: 1 – формировали систему «пленка/подложка» (напыляли пленку бора толщиной 0,5 мкм, поверх пленки бора напыляли пленку хрома толщиной 0,5 мкм); 2 – облучали систему «пленка (В) + пленка (Cr)/ВЭС (подложка)» импульсным электронным пучком. Формирование пленки бора на поверхности образцов ВЭС осуществляли методом плазменно-ассистированного высокочастотного распыления (ВЧ-распыления) катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: мощность $W = 800$ Вт; частота $f = 13,56$ МГц; длительность процессов $t = 35$ мин (что соответствовало толщине пленки бора 0,5 мкм); ток плазмогенератора «ПИНК» $I_{\text{п}} = 50$ А; ток накала $I_{\text{н}} = 145$ А; напряжение смещения $U_{\text{см}} = 50$ В; коэффициент заполнения 75 %; частота смещения 50 кГц. Перед формированием пленки бора (после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования) поверхность образцов ВЭС подвергалась дополнительному кратковременному (15 мин) травлению плазмой аргона. На образцы с пленкой бора напыляли пленку хрома толщиной 0,5 мкм с помощью дугового испарителя при следующих параметрах процесса: образцы с пленкой бора напротив дугового испарителя, без вращения; ток дугового испарителя $I_{\text{д}} = 80$ А; $I_{\text{п}} = 20$ А; $I_{\text{н}} = 135$ А; коэффициент заполнения 75 %; $U_{\text{см}} = 35$ В; $p = 0,3$ Па; время напыления хрома – 10 мин. Облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20 – 40 Дж/см²; длительность импульса 200 мкс; количество импульсов 3; частота следования импульсов 0,3 с⁻¹; давление рабочего газа (аргона) 0,02 Па. При данных параметрах облучения, как показали предварительно выполненные исследования [10], температура поверхностного слоя системы «пленка (В + Cr)/подложка (ВЭС)» превышает температуру плавления ВЭС. Следовательно, можно ожидать реализации процесса формирования (на стадии высокоскоростного нагрева) расплавленного поверхностного слоя образцов ВЭС, легированного атомами бора и хрома, и (на стадии высокоскоростного охлаждения) субмикро- и нанокристаллической многофазной структуры, упрочненной боридами.

Исследования элементного и фазового составов и состояния дефектной субструктуры системы «пленка (Cr + В)/подложка (ВЭС)» проводили методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анали-

затором EDAX ECON IV). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении Cu-K_{α1}; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Подбор режима напыления пленок бора и хрома с целью получения необходимой толщины пленки осуществляли путем выполнения тестировочных экспериментов, используя прибор Calotest CAT-S-0000, предназначенный для определения толщины напыляемых пленок. Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al₂O₃ диаметром 6 мм; радиус дорожки трения 2 мм; путь, пройденный контртелом, 100 м; скорость вращения образца 25 мм/с; нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоэнтропийный сплав, сформированный методом аддитивных технологий, имеет дендритное строение. Дендриты являются поликристаллическими агрегатами со средним размером зерен 12,3 мкм. Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что ВЭС сформирован химическими элементами Al, Cr, Fe, Co, Ni в следующем соотношении, % (ат.): Al 33,4; Cr 8,3; Fe 17,1; Co 5,4; Ni 35,7.

Методом картирования осуществлена визуализация распределения атомов в объеме сплава. Показано, что границы зерен и дендритов обогащены атомами хрома и железа; объем зерен обогащен атомами алюминия и никеля; атомы кобальта распределены в объеме сплава квазиоднородно.

Методами рентгенофазового анализа показано, что исследуемый сплав имеет простую кубическую кристаллическую решетку; параметр кристаллической решетки составляет 0,28795 нм.

Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком приводит к существенному изменению механических и трибологических свойств образцов. Во-первых, существенно увеличивается микротвердость; максимальное значение достигается после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов (E_s) 20 Дж/см² (рис. 1, а). Во-вторых, повышается износостойкость образцов и снижается коэф-

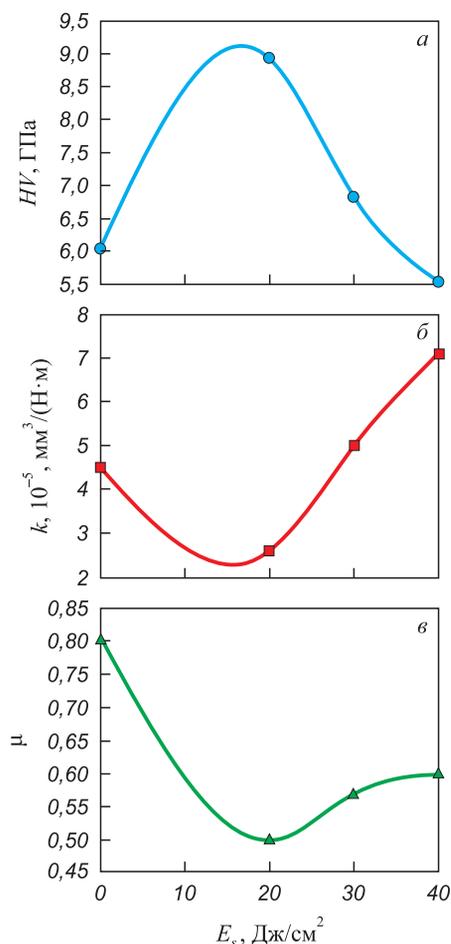


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а), параметра износа (б) и коэффициента трения (в) поверхностного слоя системы «пленка/подложка» от плотности энергии пучка электронов.

В исходном состоянии ВЭС (без напыленной пленки и без облучения) микротвердость 4,7 ГПа, параметр износа $14 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м), коэффициент трения 0,65

Fig. 1. Dependence of microhardness (a), wear parameter (b) and friction coefficient (c) of the film/substrate system surface layer on electron-beam energy density. In the initial state of wind turbine (without a sprayed film and irradiation), microhardness is 4.7 GPa, wear parameter is $14 \cdot 10^{-5}$ mm³/(N·m), friction coefficient is 0.65

коэффициент трения, достигая наилучших значений после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см² (рис. 1, б, в).

Очевидно, что изменение механических и трибологических свойств сплава обусловлено преобразованием структуры поверхностного слоя образцов. Установлено, что при облучении системы «пленка/подложка» пучком электронов с плотностью энергии 20 Дж/см² поверхность образца фрагментируется сеткой микротрещин (рис. 2, а). Размер фрагментов изменяется в пределах от 40 до 200 мкм при среднем размере 104 мкм. В объеме фрагментов выявляется зеренная структура (рис. 2, в). Средний размер зерен составляет 2,7 мкм, что в 4,5 раза меньше среднего размера зерен ВЭС в исходном состоянии.

С увеличением плотности энергии пучка электронов средний размер зерен поверхностного слоя ВЭС возрастает и при $E_s = 40$ Дж/см² составляет 19 мкм. Очевидно, что многократное уменьшение среднего размера зерен поверхностного слоя ВЭС при $E_s = 20$ Дж/см² является одной из причин повышения прочностных свойств сплава (эффект Холла-Петча).

Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком при $E_s = 20$ Дж/см² не приводит к полному растворению пленки. Наблюдаются протяженные прослойки пленки, расположенные в объеме и вдоль границ фрагментов, и островки пленки, расположенные в стыках фрагментов (рис. 2, б, в).

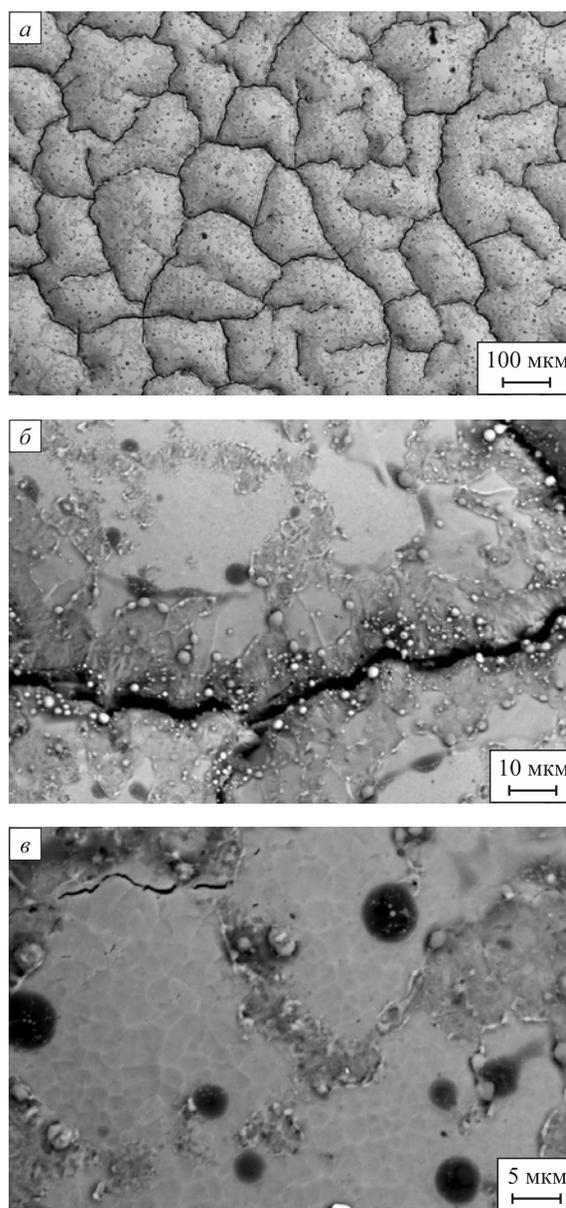


Рис. 2. Структура системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см²

Fig. 2. Structure of the film/substrate system irradiated by a pulsed electron beam at energy density of 20 J/cm²

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см² и далее до 40 Дж/см² приводит к полному растворению пленки (В + Cr) (рис. 3). Как и в предыдущем случае, поверхность образцов фрагментируется сеткой микротрещин, что указывает на высокий уровень растягивающих напряжений, формирующихся в поверхностном слое образцов при облучении сплава.

Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к формированию субзеренной структуры (структура высокоскоростной кристаллизации) (рис. 3, в). При $E_s = 20$ Дж/см² субзеренная структура наблюдается весьма редко; при $E_s = 30$ Дж/см² субзеренная структура формируется в стыках границ зерен

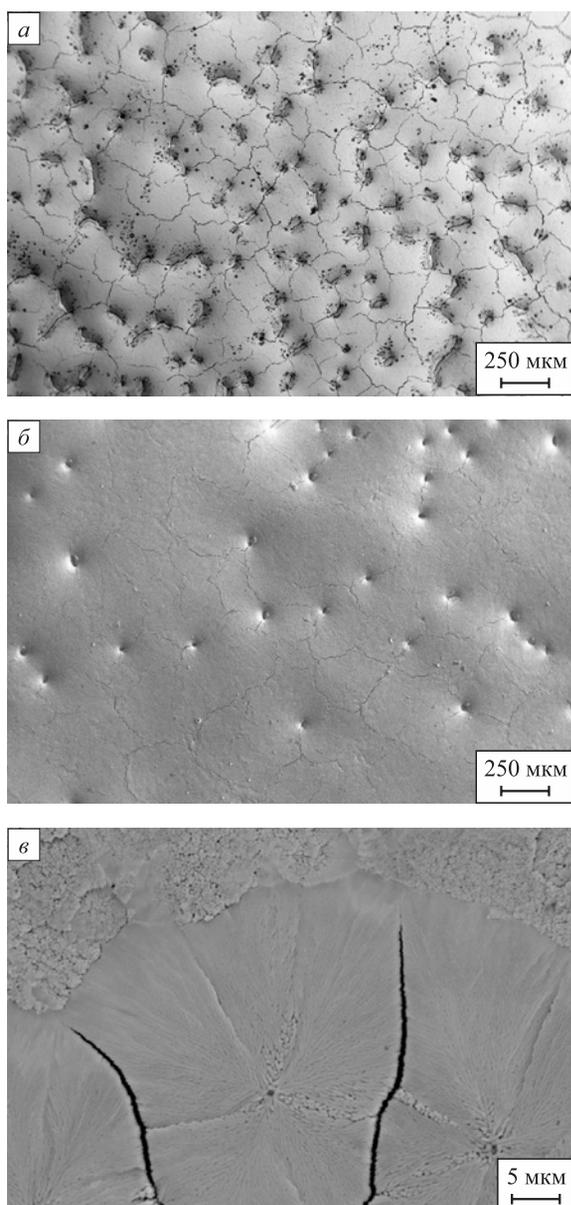


Рис. 3. Структура системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см² (а) и 40 Дж/см² (б, в)

Fig. 3. Structure of the film/substrate system irradiated by a pulsed electron beam at energy density of 30 J/cm² (a) and 40 J/cm² (b, v)

и фрагментов; при $E_s = 40$ Дж/см² субзерна формируются по всей поверхности образца. Размер субзерен не зависит от плотности энергии пучка электронов и составляет 150 – 200 нм.

Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что сохранившиеся после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком при 20 Дж/см² участки пленки обогащены атомами хрома, бора и кислорода. Вдоль границ фрагментов наблюдаются протяженные прослойки, обогащенные кислородом и алюминием.

Островки, формирующиеся на поверхности ВЭС при облучении системы «пленка/подложка» пучком электронов при плотности энергии пучка электронов 30 и 40 Дж/см², обогащены атомами хрома, алюминия и кислорода.

Таким образом, результаты микрорентгеноспектрального анализа позволяют констатировать формирование на поверхности ВЭС в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком оксидов хрома и алюминия, количество которых снижается с увеличением плотности энергии пучка электронов. Формирование оксидов также будет способствовать повышению микротвердости и износостойкости ВЭС.

Фазовый состав поверхностного слоя ВЭС, модифицированного в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком, исследовали методами рентгенофазового анализа. Независимо от величины E_s сплав является однофазным материалом, имеющим простую кубическую кристаллическую решетку.

Параметр кристаллической решетки неоднозначно зависит от величины E_s (рис. 4). Одной из причин изменения параметра кристаллической решетки сплава является легирование образцов атомами бора, концентрация которых в объеме сплава (судя по результатам, полученным методами сканирующей электронной микроскопии) будет увеличиваться с ростом плотно-

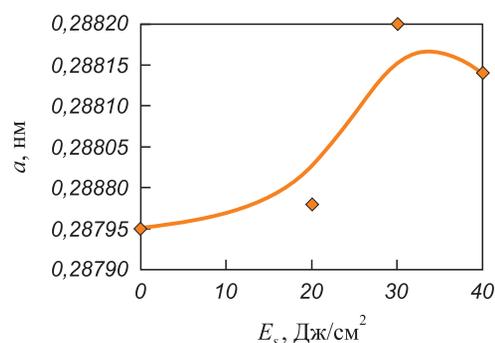


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки поверхностного слоя системы «пленка/подложка» от плотности энергии пучка электронов

Fig. 4. Dependence of crystal lattice parameter of the film/substrate system surface layer on electron beam energy density

сти энергии в интервале 20 – 30 Дж/см². Следует отметить, что располагаться атомы бора в кристаллической решетке ВЭС будут на позициях внедрения, что и приведет к росту параметра решетки. Формирование твердого раствора внедрения является еще одним физическим механизмом, способствующим повышению твердости сплава. Наличие упрочняющих фаз в исследуемом сплаве методами рентгенофазового анализа не обнаружено, что может быть обусловлено их малым количеством.

Выводы

С использованием технологии холодного переноса металла изготовлены образцы высокоэнтропийного сплава неэквивалентного элементного состава AlCrFeCoNi. Осуществлена комплексная обработка поверхностного слоя образцов ВЭС, сочетающая формирование системы «пленка (Cr + V)/подложка (ВЭС)» и последующее облучение импульсным электронным пучком при различных (20 – 40 Дж/см²) значениях плотности энергии пучка электронов. Выявлен режим облучения (плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см²; длительность облучения 200 мкс, количество импульсов 3; частота импульсов 0,3 с⁻¹), позволяющий существенно повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в пять раз), снизить коэффициент трения в 1,3 раза. В результате выполненных исследований структуры и фазового состава высказано предположение, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4,5 раза) снижением среднего размера зерен, формированием частиц оксидов хрома и алюминия, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- 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;29(9):2221–2230. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.06.006>
- Alshataif Y.A., Sivasankaran S., Al-Mufadi F.A., Alaboodi A.S., Ammar H.R. Manufacturing methods, microstructural and properties evolutions of high-entropy alloy: A review. *Metals and Materials International*. 2020;26:1099–1133. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00565-z>
- Ganesh U.L., Raghavendra H. Review on the transition from conventional to multicomponent-based nano-high-entropy alloys-NHEAs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;139:207–216. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08360-z>
- George E.P., Curtin W.A., Tسان C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*. 2020;188:435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
- Cheng K.C., Chen J.H., Stadler S., Chen S.H. Properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process. *Applied Surface Science*. 2019;478:478–486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.203>
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122:448–511. <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;61(1):2–22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(4):249–258. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>
- Osintsev K.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A. High-entropy alloys: Structure, mechanical properties, deformation mechanisms and application. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021;64(4):249–258. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>
- Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Рубаникова Ю.А., Семин А.П. Перспективы применения поверхностной обработки сплавов электронными пучками в современных технологиях. *Успехи физики металлов*. 2020;21(3):345–362. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.03.345>
- Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Rubannikova Yu.A., Semin A.P. Prospects for the application of surface treatment of alloys electron beams in state of the art technologies. *Progress in Physics of metals*. 2020;21(3):345–362. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.03.345>
- Gromov V.E., Kononov S.V., Osintsev K.A. *Structure and Properties of High Entropy Alloys*. Springer; 2021;110.
- Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia*. 2014;81:428–441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
- Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippan R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Materialia*. 2015;96:258–268. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.025>
- Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013;39:74–78. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
- Li Z., Tسان C.C., Springer H., Gault B., Raabe D. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys. *Scientific Reports*. 2017;7:40704. <https://doi.org/10.1038/srep40704>
- Xiao L.L., Zheng Z.Q., Guo S.W., Huang P., Wang F. Ultrastrong nanostructured CrMnFeCoNi high entropy alloys. *Materials and Design*. 2020;194:108895. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108895>
- Courty F.G., Kaufman M., Clarke A.J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys. *Acta Mate-*

- rialia*. 2019;175:66–81.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.006>
17. Ikeda Y., Tanaka I., Neugebauer J., Körmann F. Impact of interstitial C on phase stability and stacking-fault energy of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Physical Review Materials*. 2019;3(11):113603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.113603>
 18. Laplanche G., Kostka A., Horst O.M., Eggeler G., George E.P. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2016;118:152–163.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.038>
 19. Guo J., Goh M., Zhu Z., Lee X., Nai M.L.S., Wei J. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials and Design*. 2018;153:211–220.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.012>
 20. 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;371:389–394. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Юрий Федорович Иванов, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН
ORCID: 0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Владимир Викторович Шугуров, научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН
ORCID: 0000-0001-6148-9442
E-mail: shugurov@inbox.ru

Антон Дмитриевич Тересов, старший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-5363-0108
E-mail: tad514@sibmail.com

Елизавета Алексеевна Петрикова, младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-1959-1459
E-mail: elizmarkova@yahoo.com

Михаил Олегович Ефимов, соискатель степени к.т.н. кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-4890-3730
E-mail: moefimov@mail.ru

Yurii F. Ivanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Vladimir V. Shugurov, Research Associate of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0001-6148-9442
E-mail: shugurov@inbox.ru

Anton D. Teresov, Senior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-5363-0108
E-mail: tad514@sibmail.com

Elizaveta A. Petrikova, Junior Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High-Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-1959-1459
E-mail: elizmarkova@yahoo.com

Mikhail O. Efimov, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.) of the Chair of Science named after V.M. Finkel, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-4890-3730
E-mail: moefimov@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Ю. Ф. Иванов – научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования.
В. В. Шугуров – написание текста рукописи, получение и анализ данных, обзор публикаций по теме статьи, получение данных для анализа.
А. Д. Тересов – получение и анализ данных, доработка текста.
Е. А. Петрикова – анализ данных электронно-микроскопических исследований
М. О. Ефимов – проведение испытаний на микротвердость, анализ данных.

Yu. F. Ivanov – scientific guidance, formation of the basic concept, goals and objectives of the study.
V. V. Shugurov – writing the text, obtaining and analyzing the data, reviewing publications on the article topic, obtaining data for analysis.
A. D. Teresov – obtaining and analyzing the data, finalizing the text.
E. A. Petrikova – analysis of the results of electron microscopic tests.
M. O. Efimov – conducting microhardness tests, data analysis.

Поступила в редакцию 20.07.2022
После доработки 20.11.2022
Принята к публикации 29.03.2023

Received 20.07.2022
Revised 20.11.2022
Accepted 29.03.2023



УДК 669.1

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-434-441

Оригинальная статья
Original article

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ δ -ФЕРРИТА НА ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 08X19H9T, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

М. Ю. Панченко, К. А. Реунова, А. С. Нифонтов,
Е. А. Колубаев, Е. Г. Астафурова

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

✉ elena.g.astafurova@ispms.ru

Аннотация. В настоящей работе изучено влияние объемной доли и морфологии δ -феррита на закономерности водородного охрупчивания образцов аустенитной нержавеющей стали 08X19H9T, полученной методом электронно-лучевого аддитивного производства. Экспериментально показано, что в аддитивно-изготовленных образцах длинные дендритные ламели δ -феррита формируют плотную «сетку» межфазных границ (аустенит – δ -феррит, объемная доля δ -фазы составляет 20 %) и способствуют накоплению водорода. Дендритные ветви феррита являются «легкими» путями для диффузии атомов водорода и поэтому обеспечивают его транспорт в глубь образцов. Постпроизводственная термическая обработка (при температуре 1100 °С, в течение 1 ч) приводит к значительному уменьшению доли δ -феррита в аддитивно-полученной стали (до 5 %) и частичному растворению дендритных ламелей. Уменьшение объемной доли феррита и изменение его морфологии затрудняет диффузию водорода в глубь образца и его накопление в процессе электролитического насыщения и последующей деформации, способствует понижению общей концентрации растворенного в образцах водорода. Несмотря на меньшую концентрацию растворенного водорода в образцах, подвергнутых термообработке, твердорастворное упрочнение атомами водорода оказывается больше ($\Delta\sigma_{0,2}^H = 73$ МПа), чем для исходных образцов с высокой долей δ -феррита ($\Delta\sigma_{0,2}^H = 55$ МПа). Также образцы после постпроизводственной термической обработки характеризуются меньшей толщиной хрупкого поверхностного наводороженного слоя D_H и более низким коэффициентом водородного охрупчивания I_H по сравнению с исходными аддитивно-полученными образцами ($D_H = 55 \pm 12$ мкм, $I_H = 32$ % для исходных образцов и $D_H = 29 \pm 7$ мкм, $I_H = 24$ % для образцов после постпроизводственной термической обработки).

Ключевые слова: аустенитная сталь, аддитивные технологии, водородное охрупчивание, δ -феррит, разрушение, микроструктура, механические свойства

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, тема № FWRW-2022-0005.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» (Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН). Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С.В. Астафурову, к.ф.-м.н. Г.Г. Майер, Е.В. Мельникову, к.ф.-м.н. В.Е. Рубцову и к.ф.-м.н. С.Ю. Никонову за помощь в проведении экспериментальных исследований и получении материалов.

Для цитирования: Панченко М.Ю., Реунова К.А., Нифонтов А.С., Колубаев Е.А., Астафурова Е.Г. Влияние морфологии и объемной доли δ -феррита на водородное охрупчивание нержавеющей стали 08X19H9T, полученной методом электронно-лучевого аддитивного производства. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):434–441. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-434-441>

EFFECT OF MORPHOLOGY AND VOLUME FRACTION OF δ -FERRITE ON HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF STAINLESS STEEL PRODUCED BY ELECTRON BEAM ADDITIVE MANUFACTURING

M. Yu. Panchenko, K. A. Reunova, A. S. Nifontov,
E. A. Kolubaev, E. G. Astafurova

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

✉ elena.g.astafurova@ispms.ru

Abstract. The authors studied the influence of volume fraction and morphology of δ -ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel 08Kh19N9T obtained by electron beam additive manufacturing. It is experimentally shown that in additively-manufactured samples, long lamellae of δ -ferrite form a dense “net” of interphase boundaries (austenite/ δ -ferrite, the volume fraction of the δ -phase is 20 %) and contribute to the hydrogen accumulation. Also, being the “easy” ways for the diffusion of hydrogen atoms, the dendritic lamellae of ferrite provide hydrogen transport deep into the samples. Post-production solid-solution treatment (at $T = 1100$ °C, 1 h) leads to a significant decrease in the fraction of δ -ferrite in steel (up to 5 %) and partial dissolution of dendritic lamellae. A decrease in the volume fraction of ferrite and a change in its morphology hinder the diffusion of hydrogen deep into the samples and its accumulation during electrolytic hydrogen-charging and subsequent deformation. It contributes to a decrease in the total concentration of hydrogen dissolved in the steel samples. Despite the lower concentration of dissolved hydrogen in the solid-solution treated samples, the solid-solution strengthening by hydrogen atoms is higher ($\Delta\sigma_{0.2}^H = 73$ MPa) than for the initial samples with a high content of δ -ferrite ($\Delta\sigma_{0.2}^H = 55$ MPa). The solid-solution treated samples are characterized by a smaller thickness of the brittle surface hydrogen-charged layer and a lower hydrogen embrittlement index compared to the post-produced samples ($D_H = 55 \pm 12$ μm , $I_H = 32$ % for initial samples and $D_H = 29 \pm 7$ μm , $I_H = 24$ % for samples after post-production solid-solution treatment).

Keywords: austenitic steel, additive technologies, hydrogen embrittlement, δ -ferrite, fracture, microstructure, mechanical properties

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the state task of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, project No. FWRW-2022-0005. The study was conducted using the equipment of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (“Nanotech” center).

The authors express their gratitude to S.V. Astafurov, G.G. Maier, E.V. Mel'nikov, V.E. Rubtsov and S.Yu. Nikonov for their help in conducting experimental works and assistance in obtaining materials.

For citation: Panchenko M.Yu., Reunova K.A., Nifontov A.S., Kolubaev E.A. Astafurova E.G. Effect of morphology and volume fraction of δ -ferrite on hydrogen embrittlement of stainless steel produced by electron beam additive manufacturing. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):434–441. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-434-441>

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство (АП) является стремительно развивающимся направлением науки и промышленности, поскольку дает возможность создавать детали и компоненты механизмов сложной конфигурации, которые невозможно получить традиционными методами производства. Применение аддитивных технологий возможно, в частности, в такой перспективной и быстроразвивающейся отрасли, как водородная энергетика для хранения и транспортировки водорода, производства водородных топливных элементов и транспортных средств. Стабильные аустенитные нержавеющие стали наиболее устойчивы к негативному воздействию водорода по сравнению со сталями других классов [1; 2], при этом благодаря хорошей свариваемости и умеренной стоимости аустенитные стали привлекательны для использования в качестве сырья для аддитивных технологий [3; 4]. Однако при проектировании деталей для работы в агрессивных водородсодержащих средах необходимо учитывать особенности микроstructures, характерные для этого класса сталей, возникающие в процессе АП: анизотропию зеренной структуры [5; 6] и формирование вторичных фаз [7–9].

В настоящее время вопросы водородной хрупкости стальных образцов, изготовленных методами АП, в литературе освещены слабо, а данные иногда противоречивы. В работе [10] было установлено, что аустенитная сталь AISI 304L, полученная с помощью лазерной порошковой технологии АП, более устойчива к водородному охрупчиванию, чем прокатанная сталь, полученная традиционным способом, благодаря формированию стабильной к фазовым превращениям аустенитной фазы и особенностям текстуры стали,

формируемой при спекании порошка. В работе [11] показано, что мартенситно-стареющая сталь, изготовленная с использованием метода селективного лазерного плавления, обладает высокой восприимчивостью к водородному охрупчиванию. Нержавеющая сталь 17-4 PH с крупнокристаллической ферритной структурой, полученная методом лазерных аддитивных технологий, подвержена негативному воздействию водорода сильнее, чем ее литой аналог [12]. При этом для ферритной стали 09Г2С восприимчивость к водородному охрупчиванию аддитивно-произведенной стали (электронно-лучевой метод АП), напротив, слабее, чем у литого аналога [13].

Для понимания причин водородно-индуцируемой деградации механических свойств в образцах аддитивно-изготовленных аустенитных сталей, как наиболее устойчивых к водородному охрупчиванию, важно понимать роль основных особенностей их микроstructures в этих процессах. В частности, для образцов аустенитных сталей, полученных электронно-лучевыми методами АП, характерно формирование анизотропной зеренной структуры и значительного количества δ -фазы (около 20 %) [6–8]. В настоящей работе использование постпроизводственной термической обработки позволило целенаправленно изменять морфологию и объемную долю δ -феррита в образцах стали 08X19N9T, полученных методом электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП), при сохранении остальных параметров структуры (прежде всего размера зерен аустенита) неизменными [6].

Цель настоящей работы – установить закономерности водородного охрупчивания аустенитной стали 08X19N9T, полученной методом ЭЛАП, в зависимости от морфологии и содержания δ -феррита в ее структуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для процесса ЭЛАП была использована промышленная проволока из аустенитной нержавеющей стали (АНС) 08X19H9T следующего химического состава, % (по массе): Cr 17,7; Ni 9,7; Mn 1,1; Ti 0,8; Si 0,6; C 0,08; остальное – железо (диаметр проволоки 1,2 мм). Процесс электронно-лучевого аддитивного производства был проведен в вакуумной камере при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 30 кВ, скорость подачи проволоки 180 мм/мин, развертка луча 45×45 мм, частота сканирования 1 кГц, ток электронного пучка 45 мА. Аддитивный рост заготовки проводили послойно на подложке из аустенитной стали. Геометрические размеры полученной стальной заготовки 110×6×30 мм.

Для испытаний на одноосное статическое растяжение плоские образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 12×3×1,5 мм были вырезаны из аддитивно-изготовленной стальной стенки. Ось растяжения совпадала с направлением роста заготовки. Часть образцов исследовали в исходном состоянии – сразу после аддитивного выращивания (АП-АНС), другую часть образцов подвергали отжигу при температуре 1100 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (АП-АНС + ТО). Поверхность всех образцов механически шлифовали и электролитически полировали в растворе 25 г CrO₃ + 200 мл H₃PO₄.

Микроструктуру полученных образцов изучали методами оптической (ОМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах Altamі MET 1С и Jeol JEM 2100 соответственно. Объемную долю δ -фазы (V_{δ}) определяли с использованием ферритометра МВП-3 (Кропус, Россия) методом магнитофазового анализа (МФА).

Электролитическое наводороживание проводили в 3 %-ном водном растворе NaCl, содержащем 3 г/л NH₄SCN, в течение 50 ч при плотности тока 50 мА/см².

Исследования методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) (изучение скорости десорбции водорода из образцов при постоянной скорости нагрева) проводили с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LBP (Advanced Materials Research, США) со скоростью нагрева 360 °С/ч в интервале температур 25 – 400 °С. Испытания на растяжение были выполнены при комнатной температуре и начальной скорости деформации 5·10⁻⁴ с⁻¹ с использованием универсальной электромеханической испытательной машины LFM-125 (Walter+Bai AG, Швейцария). Поверхности разрушения образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Оценку толщины хрупкого индуцированного водородом слоя выполняли методом секущих по СЭМ изображениям, полученным для поверхностей разрушения наводороженных образцов. Секущие располагали перпендикулярно наводороженному слою.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены ОМ-изображения и ПЭМ-изображение образцов, полученных методом ЭЛАП. Оба типа образцов характеризуются двухфазной ($\gamma + \delta$)-структурой, ламели δ -феррита видны как темные области в крупных аустенитных зернах (рис. 1, а, б). Образование δ -фазы в структуре аддитивно полученных образцов обусловлено особенностями ЭЛАП-процесса, такими как сложная многостадийная термическая история слоев и заготовки в целом, обеднение расплава по никелю и др. [7; 9; 14]. Термическая обработка (1100 °С, 1 ч) образцов приводит к снижению содержания δ -феррита и изменению его морфологии, подробно это описано в работе [6]. В частности, в образцах АП-АНС формируется дендритная структура δ -феррита со средней толщиной ламелей 0,8 ± 0,4 мкм. В результате

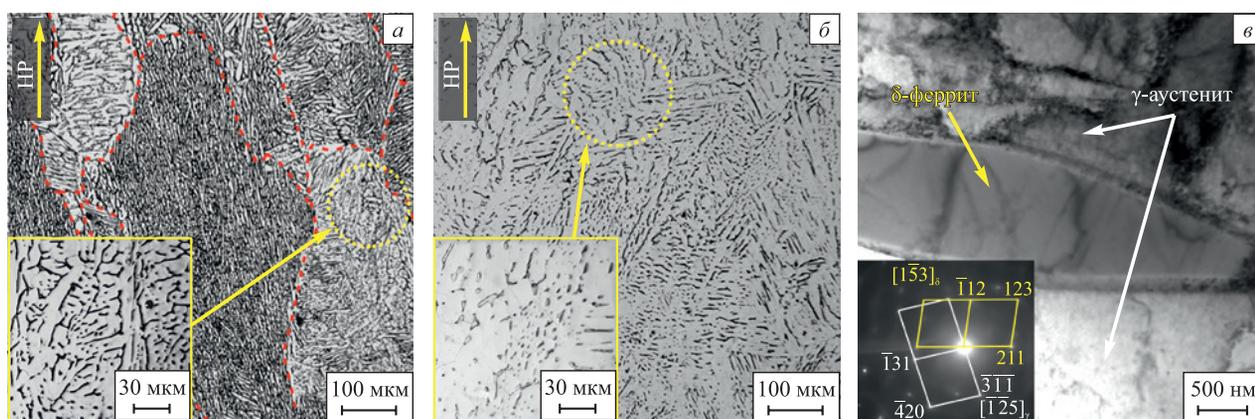


Рис. 1. ОМ-изображения (а, б) и ПЭМ-изображение (в) образцов АП-АНС (а) и АП-АНС + ТО (б, в): HP – направление роста ЭЛАП-заготовки; --- – границы аустенитных зерен

Fig. 1. OM images (a, b) and SEM image (c) of the samples of additive manufactured austenitic stainless steel (AM-ASS) (a) and AM-ASS + heat treatment (HT) (b, c):

HP – direction of growth of the electron beam additive manufactured (EBAM) billet; --- boundaries of austenitic grains

термической обработки длинные непрерывные ветви (ламели) δ -феррита частично растворяются и формируются отдельные неравноосные зерна (частицы) δ -фазы со средней толщиной и длиной $1,3 \pm 0,5$ и $6,2 \pm 3,1$ мкм соответственно (рис. 1, б). Объемная доля феррита снижается от 20 до 5 % после термообработки, при этом зеренная структура основной фазы (аустенита) не изменяется [6]. Таким образом, термическая обработка привела к изменению только морфологии и объемной доли ферритной фазы при сохранении всех остальных параметров структуры неизменными.

Для наводороженных АП-АНС и АП-АНС + ТО образцов термодесорбционные (ТДС) спектры имеют только один пик $T_{\max} = 160 \div 165$ °С (рис. 2, а). Такой низкотемпературный пик соответствует выходу атомов водорода при нагреве из кристаллической решетки и различных слабых обратимых ловушек с низкими энергиями активации, таких как границы зерен, межфазные (аустенит – δ -феррит) границы, дислокации и др. [15; 16]. Интенсивность пика для образцов АП-АНС значительно больше, чем для образцов АП-АНС + ТО с меньшей долей δ -фазы. Следовательно, при одинаковых режимах насыщения в образцах АП-АНС + ТО растворяется меньшее количество водорода. Это может быть вызвано уменьшением доли межфазных границ в отожженных образцах, которые способны адсорбировать атомы водорода. Поскольку коэффициент диффузии водорода в δ -феррите значительно выше, а растворимость водорода ниже, чем в аустенитной фазе [17; 18], то высокая объемная доля δ -фазы и ее морфология (длинные непрерывные ламели) в образцах АП-АНС обеспечивают быстрый перенос атомов водорода в глубь образца в процессе насыщения. То есть ветви δ -феррита выступают «легкими» путями для транспорта атомов водорода в глубь образца и способствуют более эффективному накоплению водорода в материале (преимущественно в аустените). Это предположение также коррелирует со смещением ТДС-пика в сторону больших температур для АП-АНС образцов относительно пика для образцов в АП-АНС + ТО состоянии. Такое смещение может быть обусловлено увеличением глубины насыщения образцов водородом при повышении доли феррита.

На рис. 2, б представлены диаграммы напряжение – деформация в инженерных координатах для АП-АНС и АП-АНС + ТО образцов. Механические свойства ($\sigma_{0,2}$ – предел текучести; σ_b – предел прочности; δ – удлинение до разрушения; $I_H = \left(\frac{\delta_0 - \delta_H}{\delta_0} \right) \cdot 100$ %; δ_0 и δ_H – удлинение до разрушения ненаводороженных и наводороженных образцов) исследуемых материалов до и после насыщения водородом приведены в таблице.

Анализ представленных экспериментальных данных показал, что постпроизводственная термообработка приводит к увеличению удлинения до разруше-

ния и уменьшению предела текучести исследуемой стали. Это обусловлено снижением объемной доли δ -феррита, поскольку он обладает большей прочностью по сравнению с аустенитом [19], и снижением плотности межфазных (аустенит – δ -феррит) границ, которые выступают препятствиями для движения дислокаций в процессе деформации [6].

Насыщение водородом приводит к изменению механических свойств стали, полученной методом ЭЛАП (см. таблицу). Независимо от содержания феррита предел текучести $\sigma_{0,2}$ насыщенных водородом образцов выше, чем у исходных (деформированных без насыщения водородом). Этот экспериментальный факт свидетельствует о твердорастворном упрочнении аустенитной фазы атомами водорода [20]. Важно отметить, что в АП-АНС + ТО образцах водородно индуцированное увеличение предела текучести ($\Delta\sigma_{0,2}^H = 73$ МПа) оказывается больше, чем в АП-АНС образцах ($\Delta\sigma_{0,2}^H = 55$ МПа), несмотря на то, что согласно результа-

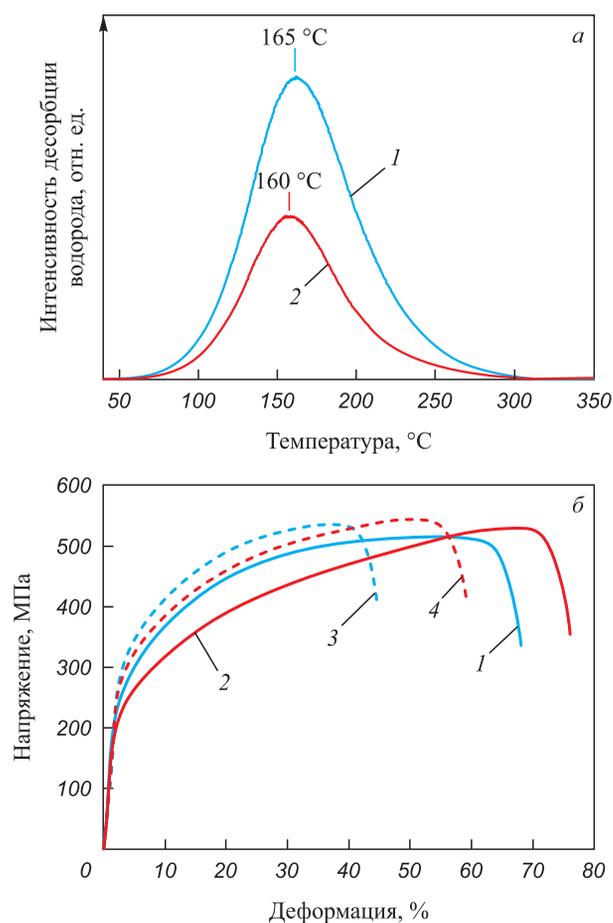


Рис. 2. ТДС-спектры (а), а также диаграммы напряжение – деформация в инженерных координатах (б) (Н – наводороживание): 1 и 3 – АП-АНС до и после насыщения водородом; 2 и 4 – АП-АНС + ТО до и после насыщения водородом

Fig. 2. Thermodesorbtion spectra (a) and stress–strain diagrams in engineering coordinates (b) (H – hydrogen-charging): 1 and 3 – AM-ASS before and after hydrogen-charging; 2 and 4 – AM-ASS + HT before and after hydrogen-charging

там ТДС-анализа концентрация водорода в последних выше (рис. 2, а). Малая объемная доля феррита и межфазных границ, которые выступают в качестве ловушек для атомов водорода [21], может приводить к большему накоплению водорода в теле аустенитных зерен вблизи насыщаемой поверхности АП-АНС + ТО образцов и способствовать их твердорастворному упрочнению. Транспорт водорода на большие расстояния по дендритам феррита и большая доля межфазных границ в АП-АНС образцах обеспечивают накопление большей общей концентрации водорода в них. При этом градиент концентрации по глубине в таких образцах, очевидно, меньше, и, следовательно, твердорастворное упрочнение аустенита ниже, чем в образцах АП-АНС + ТО, где транспорт водорода подавлен. Помимо твердорастворного упрочнения величина градиента концентрации водорода по глубине напрямую связана с градиентом напряжений в исследуемых образцах, вызванным их неоднородным насыщением атомами водорода. И этот фактор выше в АП-АНС + ТО, где перенос атомов водорода в процессе насыщения и в процессе последующей деформации подавлен из-за изменения морфологии и уменьшения объемной доли феррита [22; 23]. То есть, несмотря на меньшую концентрацию адсорбированного при насыщении водорода, предел текучести образцов АП-АНС + ТО, в которых транспорт водорода подавлен, оказывается более чувствителен к насыщению: водородно индуцируемое увеличение предела текуче-

сти в нем больше, чем в АП-АНС образцах. Несмотря на это, коэффициент водородного охрупчивания I_H , характеризующий уменьшение удлинения до разрушения, которое вызвано наводороживанием, больше в АП-АНС образцах (см. таблицу).

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных АП-АНС и АП-АНС + ТО образцов. Во всех образцах насыщение водородом приводит к формированию хрупкого поверхностного слоя, остальная часть образцов разрушается вязко транскристаллитно подобно образцам, ненасыщенным водородом [14].

На поверхностях разрушения хрупкого наводороженного слоя присутствуют элементы транскристаллитного и интеркристаллитного разрушения, гребни

Влияние наводороживания на механические свойства образцов АП-АНС и АП-АНС + ТО

Effect of hydrogen-charging on mechanical properties of AM-ASS and AM-ASS + HT samples

Образец	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	I_H , %
АП-АНС	220 ± 5	516 ± 7	62 ± 2	32
АП-АНС + Н	275 ± 5	537 ± 2	42 ± 2	
АП-АНС + ТО	192 ± 4	523 ± 8	73 ± 3	24
АП-АНС + ТО + Н	265 ± 3	544 ± 3	55 ± 2	

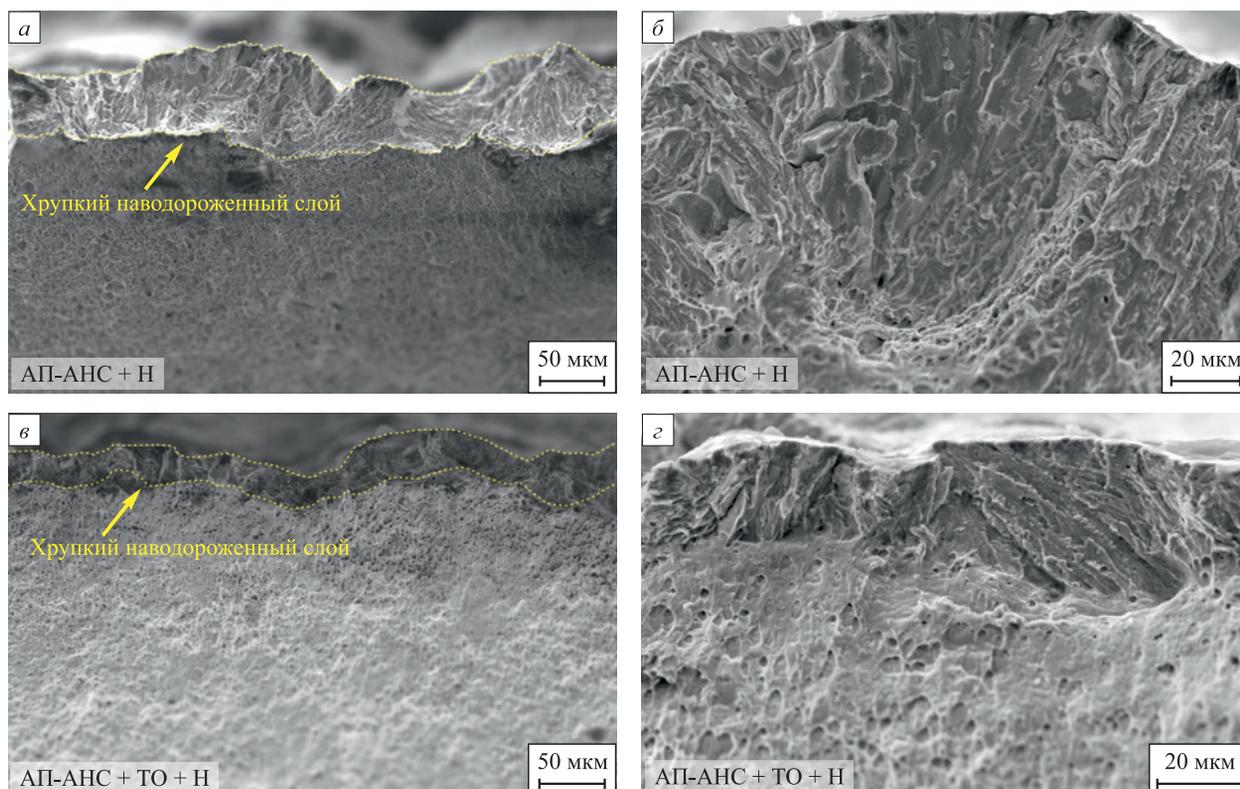


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей разрушения наводороженных (Н) АП-АНС (а, б) и АП-АНС + ТО (в, г) образцов

Fig. 3. SEM images of fracture surfaces of hydrogen-charged (H) AM-ASS (a, б) and AM-ASS + HT (в, г) samples

и плоские фасетки. Присутствие интеркристаллитных сколов коррелирует с обсуждаемыми выше механизмами адсорбции водорода, в частности, указывает на накопление атомов водорода у межфазных границ. Транскристаллитный характер излома свидетельствует о хрупком разрушении аустенитных зерен, насыщенных водородом, и формировании деформационно-индуцированного мартенсита в них, как отмечено в работах [2; 14; 23; 24].

Толщина хрупкого наводороженного слоя существенно больше для образцов АП-АНС ($D_H = 55 \pm 12$ мкм) с большей долей феррита в исходной структуре, чем для образцов АП-АНС + ТО ($D_H = 29 \pm 7$ мкм). Этот экспериментальный факт согласуется с данными ТДС исследований, результатами механических испытаний и их обсуждением, приведенным выше.

Выводы

Изучены особенности водородного охрупчивания образцов аустенитной хромоникелевой стали, полученной методом электронно-лучевого аддитивного производства, в двух состояниях – непосредственно после аддитивного роста и после постпроизводственной термообработки. Отжиг аддитивно-полученных образцов при температуре 1100 °С в течение 1 ч привел к значительному (от 20 до 5 %) уменьшению объемной доли δ -феррита и изменению его морфологии: наблюдали тонкие протяженные ламели дендритов в состоянии после ЭЛАП и отдельные включения (частицы) феррита в образцах после термообработки. Такое изменение фазового состава и микроструктуры оказало влияние на восприимчивость стали к водородному охрупчиванию, растворимость и распределение водорода в процессе электролитического насыщения, ширину хрупкого наводороженного слоя в образцах.

Несмотря на меньшую общую концентрацию растворенного водорода в отожженных образцах с меньшей долей феррита, водородно индуцируемое увеличение предела текучести оказывается больше ($\Delta\sigma_{0.2}^H = 73$ МПа), чем для образцов после ЭЛАП с высокой долей феррита дендритной морфологии ($\Delta\sigma_{0.2}^H = 55$ МПа). Это вызвано подавлением транспорта водорода в глубь образцов по дендритам δ -феррита из-за изменения его морфологии и уменьшением доли межфазных границ, выступающих в качестве ловушек для атомов водорода наряду с кристаллической решеткой аустенита и межзеренными границами. В результате, после термообработки транспорт водорода в глубь образца подавлен, он накапливается в поверхностных слоях образцов, способствуя сильному твердорастворному упрочнению аустенитной фазы и формируя большой градиент напряжений, вызванных градиентом концентрации водорода в таких образцах.

Толщина хрупкого поверхностного наводороженного слоя и коэффициент водородного охрупчива-

ния больше для исходных, аддитивно-изготовленных образцов стали ($D_H = 55 \pm 12$ мкм, $I_H = 32$ % для АП-АНС и $D_H = 29 \pm 7$ мкм, $I_H = 24$ % для образцов АП-АНС + ТО). Уменьшение объемной доли и изменение морфологии δ -феррита, вызванные постпроизводственной термообработкой, повышают устойчивость нержавеющей стали, полученной методом ЭЛАП, к водородной хрупкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Michler T., Naumann J. Hydrogen embrittlement of Cr–Mn–N-austenitic stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(3):1485–1492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.050>
 2. Xu X., An J., Wen C., Niu J. Study on the hydrogen embrittlement susceptibility of AISI 321 stainless steel. *Engineering Failure Analysis*. 2021;122:105212. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105212>
 3. Bajaj P., Hariharan A., Kini A., Kurnsteiner P., Raabe D., Jagle E.A. Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;772:138633. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633>
 4. Li N., Huang S., Zhang G., Qin R.Y., Liu W., Xiong H., Shi G., Blackburn J. Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019;35(2):242–269. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.002>
 5. Tarasov S.Yu., Filippov A.V., Shamarin N.N., Fortuna S.V., Maier G.G., Kolubaev E.A. Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;803:364–370. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.246>
 6. Astafurova E.G., Panchenko M.Yu., Moskvina V.A., Maier G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Fortuna A.S., Reunova K.A., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A. Microstructure and grain growth inhomogeneity in austenitic steel produced by wire-feed electron beam melting: the effect of post-building solid-solution treatment. *Journal of Materials Science*. 2020;55:9211–9224. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04424-w>
 7. Chen X., Li J., Cheng X., He B., Wang H., Huang Zh. Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;703:567–677. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.024>
 8. Колубаев Е.А., Рубцов В.Е., Чумаевский А.В., Астафурова Е.Г. Научные подходы к микро-, мезо- и макро-структурному дизайну объемных металлических и полиметаллических материалов с использованием метода электронно-лучевого аддитивного производства. *Физическая мезомеханика*. 2022;25(4):5–18. https://doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_4_5
- Kolubaev E.A., Rubtsov V.E., Chumaevskii A.V., Astafurova E.G. Scientific approaches to micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and poly metallic materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing.

- Fizicheskaya mezomekhanika*. 2022;25(4):5–18. (In Russ.). https://doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_4_5
9. Astafurov S., Astafurova E. Phase composition of austenitic stainless steels in additive manufacturing: A review. *Metals*. 2021;11(7):1052. <https://doi.org/10.3390/met11071052>
 10. Baek S.W., Song E.J., Kim J.H., Jung M., Baek U.B., Nahm S.H. Hydrogen embrittlement of 3-D printing manufactured austenitic stainless steel part for hydrogen service. *Scripta Materialia*. 2017;130:87–90. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.020>
 11. Li S., Liu M., Ren Y., Wang Y. Hydrogen embrittlement behaviors of additive manufactured maraging steel investigated by in situ high-energy X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;766:138341. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138341>
 12. Alnajjar M., Christien F., Bosch C., Wolski K. A comparative study of microstructure and hydrogen embrittlement of selective laser melted and wrought 17–4PH stainless steel. *Materials Science & Engineering: A*. 2020;785:139363. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139363>
 13. Панченко М.Ю., Мельников Е.В., Астафуров С.В., Реунова К.А., Колубаев Е.А., Астафурова Е.Г. Особенности водородного охрупчивания низкоуглеродистой стали, полученной методом электронно-лучевого аддитивного производства. *Известия вузов. Физика*. 2022;65(6):53–60. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/53>
Panchenko M.Yu., Mel'nikov E.V., Astafurov S.V., Reunova K.A., Kolubaev E.A., Astafurova E.G. Features of hydrogen embrittlement of low-carbon steel obtained by electron beam additive manufacturing. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2022;65(6):53–60. (In Russ.). <https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/53>
 14. Yin Q., Chen G., Cao H., Zhang G., Zhang B., Wei S. Transformation law of microstructure evolution and mechanical properties of electron beam freeform fabricated 321 austenitic stainless steel. *Vacuum*. 2021;194:110594. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110594>
 15. Depover T., Verbeken K. The effect of TiC on the hydrogen induced ductility loss and trapping behavior of Fe–C–Ti alloys. *Corrosion Science*. 2016;112:308–326. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.013>
 16. Escobar P.D., Depover T., Duprez L., Verbeken K., Verhaege M. Combined thermal desorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffraction study of hydrogen trapping in cold deformed TRIP steel. *Acta Materialia*. 2012;60(6-7):2593–2605. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.026>
 17. Claeys L., Depover T., De Graeve I., Verbeken K. Electrochemical hydrogen charging of duplex stainless steel. *Corrosion*. 2019;75(8):880–887. <https://doi.org/10.5006/2959>
 18. Owczarek E., Zakroczymski T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel. *Acta Materialia*. 2000;48(12):3059–3070. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00122-1)
 19. Abraham D.P., Altstetter C.J. The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1995;26:2849–2858. <https://doi.org/10.1007/BF02669643>
 20. Alvarez-Armas I., Degallaix-Moreuil S. *Duplex Stainless Steels*. Wiley-ISTE; 2009:464.
 21. Panchenko M.Yu., Melnikov E.V., Mikhno A.S., Maier G.G., Astafurov S.V., Moskvina V.A., Reunova K.A., Galchenko N.K., Astafurova E.G. The influence of intergranular and interphase boundaries and δ -ferrite volume fraction on hydrogen embrittlement of high-nitrogen steel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(59):30510–30522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.183>
 22. Brass A.M., Chêne J. Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties. *Corrosion Science*. 2006;48(10):3222–3242. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.004>
 23. Hahnenberger F., Smaga M., Eifler D. Influence of γ - α' -phase transformation in metastable austenitic steels on the mechanical behavior during tensile and fatigue loading at ambient and lower temperatures. *Advanced Engineering Materials*. 2012;14(10):853–858. <https://doi.org/10.1002/adem.201100341>
 24. Koyama M., Tazan C.C., Tsuzaki K. Overview of metastability and compositional complexity effects for hydrogen-resistant iron alloys: Inverse austenite stability effects. *Engineering Fracture Mechanics*. 2019;214:123–133. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.03.049>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Марина Юрьевна Панченко, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0236-2227

E-mail: Panchenko.marina4@gmail.com

Ксения Андреевна Реунова, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-1318-1010

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

Алексей Сергеевич Нифонтов, лаборант-исследователь лаборатории физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-2473-8504

E-mail: trymailzero@gmail.com

Marina Yu. Panchenko, Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0236-2227

E-mail: Panchenko.marina4@gmail.com

Kseniya A. Reunova, Postgraduate, Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-1318-1010

E-mail: reunova.ksenya@mail.ru

Aleksei S. Nifontov, Research Laboratory Assistant of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-2473-8504

E-mail: trymailzero@gmail.com

Евгений Александрович Колубаев, д.т.н., директор, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-7288-3656

E-mail: eak@ispms.tsc.ru

Елена Геннадьевна Астафурова, д.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией физики иерархических структур в металлах и сплавах, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-1995-4205

E-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru

Evgenii A. Kolubaev, Dr. Sci. (Eng.), Director, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-7288-3656

E-mail: eak@ispms.tsc.ru

Elena G. Astafurova, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof., Head of the Laboratory of Physics of Hierarchical Structures in Metals and Alloys, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-1995-4205

E-mail: elena.g.astafurova@ispms.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

М. Ю. Панченко – обзор литературы, анализ результатов, написание текста статьи, оформление статьи.

К. А. Реунова – обзор литературы, микроструктурные исследования и анализ результатов исследований.

А. С. Нифонтов – подготовка образцов для исследований, анализ и графическое представление результатов.

Е. А. Колубаев – научное руководство исследованиями, редактирование финальной версии статьи.

Е. Г. Астафурова – формирование основной концепции, научное руководство исследованиями, доработка текста.

M. Yu. Panchenko – literary review, analysis of the research results, writing the text, design of the article.

K. A. Reunova – literary review, conducting microstructural studies, analysis of the research results.

A. S. Nifontov – preparation of the test samples, analysis and graphical presentation of the research results.

E. A. Kolubaev – scientific guidance, reviewing and editing the article final version.

E. G. Astafurova – formation of the basic concept, scientific guidance, revision of the text.

Поступила в редакцию 11.11.2022

После доработки 25.11.2022

Принята к публикации 20.04.2023

Received 11.11.2022

Revised 25.11.2022

Accepted 20.04.2023



УДК 669.15:621.78

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-442-444

Краткое сообщение
Short report

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРОЧНОСТЬ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ С РЕГУЛИРУЕМЫМ АУСТЕНИТНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ И ОТПУСКА

А. А. Кругляков¹, С. О. Рогачев^{2,3}, А. В. Моляров²¹ Научно-коммерческая фирма WBH (Германия, D-10117, Берлин, Фридрихштрассе, 106 Б)² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 49)

✉ csaap@mail.ru

Аннотация. Стали с регулируемым аустенитным превращением при эксплуатации (РАПЭ) – новый класс безвольфрамовых инструментальных сталей на ферритной основе для горячей обработки давлением. В работе получены количественные данные по высокотемпературной прочности стали с РАПЭ нового состава после закалки и отпуска. Построены кривые деформации и проведена оценка склонности стали к деформационному упрочнению при температурах 450 и 750 °С. Установлено, что при температуре 750 °С, соответствующей эксплуатационной, сталь с РАПЭ обладает более сильной склонностью к деформационному упрочнению, чем при температуре 450 °С.

Ключевые слова: сталь с РАПЭ, закалка, отпуск, горячая деформация

Для цитирования: Кругляков А.А., Рогачев С.О., Моляров А.В. Высокотемпературная прочность штамповой стали с регулируемым аустенитным превращением при эксплуатации после закалки и отпуска. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):442–444.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-442-444>

HIGH-TEMPERATURE STRENGTH OF DIE STEEL WITH REGULATED AUSTENITIC TRANSFORMATION DURING EXPLOITATION AFTER QUENCHING AND TEMPERING

A. A. Kruglyakov¹, S. O. Rogachev^{2,3}, A. V. Molyarov²¹ Scientific Production Association WBH (106 b Friedrichstrasse, Berlin D-10117, Germany)² National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)³ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

✉ csaap@mail.ru

Abstract. Steels with regulated austenitic transformation during exploitation (RATE) are a new class of ferritic-based tungsten-free tool steels for hot forming. The study obtained quantitative data on the high-temperature strength of RATE steel of new composition after quenching and tempering. The stress-strain curves are plotted and the tendency of steel to strain hardening at temperatures of 450 and 750 °C is estimated. It was established that at a temperature of 750 °C, corresponding to the operating temperature, RATE steel has a stronger tendency to work hardening than at a temperature of 450 °C.

Keywords: RATE steels, quenching, tempering, hot deformation

For citation: Kruglyakov A.A., Rogachev S.O., Molyarov A.V. High-temperature strength of die steel with regulated austenitic transformation during exploitation after quenching and tempering *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2023;66(4):442–444.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-442-444>

Стали с регулируемым аустенитным превращением при эксплуатации (РАПЭ) – новый класс безвольфрамовых сталей на ферритной основе для горячего прессования [1; 2]. Находясь в однофазной γ - или двухфазной ($\gamma + \alpha$)-области, эти стали склонны к сохранению высокотемпературного упрочнения [3]. Этот эффект позволяет осуществлять предварительное горячее упрочнение стали. Для этого перед эксплуатацией сталь подвергают аустенизации при 1150 °С, после чего охлаждают до 450 °С. При этом сталь сохраняет аустенитную структуру из-за очень высокой устойчивости переохлажденного аустенита, после чего осуществляют деформацию. В результате сталь приобретает требуемый уровень упрочнения, который будет сохраняться при рабочих температурах до 750 – 800 °С [4].

В то же время стали с РАПЭ способны работать при высоких температурах и без предварительного упрочнения – в состоянии после закалки и отпуска [5]. Однако для сталей с РАПЭ новых оптимизированных составов исследований в этом направлении не проводилось. Поэтому цель работы – оценка высокотемпературной прочности новой штамповой стали с РАПЭ после закалки и отпуска.

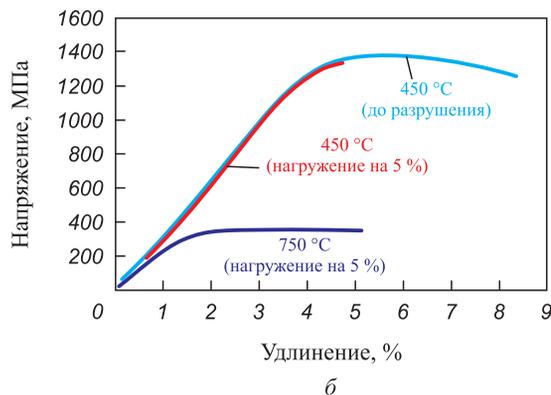
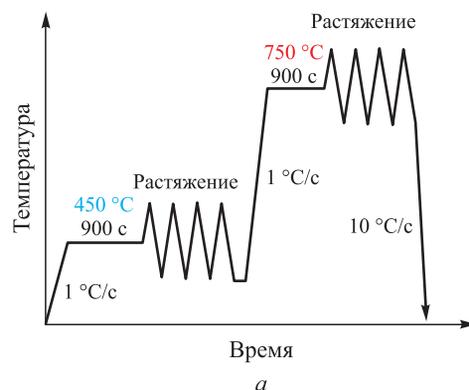
Для исследования взята штамповая сталь с РАПЭ типа 5Х2Г4НЗМ2ФСТБ после закалки (1100 °С, 20 мин, масло) и двойного отпуска (590 °С, 2 ч + 560 °С, 2 ч, воздух) на твердость 55 HRC [6]. Испытание круглых образцов с резьбовым креплением длиной и диаметром рабочей части 20 и 4 мм соответственно проводили на машине Zwick по двум схемам (см. рисунок):

– нагрев до 450 °С, выдержка 15 мин, пластическая деформация растяжением до разрушения;

– нагрев до 450 °С, выдержка 15 мин, пластическая деформация растяжением до общей деформации 5 %, нагрев до 750 °С, выдержка 15 мин и пластическая деформация растяжением до общей деформации 5 %.

Показатель степени деформационного упрочнения (n) оценивали аналогично работе [3].

Условный предел текучести и предел прочности стали при температуре испытания 450 °С составили 1277 и 1379 МПа соответственно, а относительное удлинение 9 % (см. рисунок). Таким образом, в процессе пластической деформации при 450 °С наблюдается деформационное упрочнение стали ($n = 0,03$). После достижения максимальной нагрузки происходит локализация деформации с последующим разрушением образца. В процессе деформации при 450 °С до величины относительного удлинения 5 % упрочнение стали достигает 1335 МПа. Последующий нагрев до 750 °С приводит к многократному снижению прочности: при деформации условный предел текучести составил 311 МПа (в 4 раза меньше, чем при температуре 750 °С). Однако в процессе дальнейшей деформации при температуре 750 °С склонность стали к деформационному упрочнению усиливается ($n = 0,06$) и при величине относительного удлинения около 2 % уро-



Общая диаграмма процесса испытания (а) и соответствующие кривые деформации (б) стали с РАПЭ

General diagram of the test process (а) and the corresponding stress-strain curves (б) of RATE steel

вень прочности достигает 356 МПа. Это можно связать с переходом стали в аустенитное состояние в результате $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Достигнутый уровень упрочнения сохраняется при дальнейшей деформации до величины относительного удлинения около 5 %.

Выводы

Установлено, что при температурах 450 – 750 °С, соответствующих эксплуатационным, наблюдается деформационное упрочнение стали с РАПЭ, причем склонность к деформационному упрочнению при 750 °С выше, чем при 450 °С. При величине относительного удлинения около 5 % горячая прочность стали при 750 °С достигает ~360 МПа. Полученные результаты прогнозируют стабильную работу штампового инструмента из стали с РАПЭ при температурах до 750 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Орлов Ю.Г., Дудецкая Л.Р. *Материалы и технологии изготовления литого штампового инструмента*. Минск: Беларуская навука; 2010:171.
2. Позняк Л.А. *Инструментальные стали*. Киев: Наукова думка; 1996:488.
3. Krugljakow A.A., Rogachev S.O., Lebedeva N.V., Sokolov P.Yu., Arsenkin A.M., Khatkevich V.M. On the nature of

hot work hardening phenomenon in die steel with regulated austenitic transformation during exploitation. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;833:142548.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142548>

4. Пат. 2776893 RU. Способ упрочняющей обработки инструмента из штамповых сталей / Н.В. Лебедева, Г.А. Панова, А.А. Кругляков, С.О. Рогачев; опублик. 28.07.2022.
5. Кругляков А.А. Структура и механические свойства штамповых сталей после закалки и отпуска. *Деформация*

и разрушение материалов. 2019(10):42-45.

<https://doi.org/10.31044/1814-4632-2019-10-42-45>

Krugljakow A.A. Structure and mechanical properties of die steels after quenching and tempering. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2019;(10):42-45. (In Russ.).

<https://doi.org/10.31044/1814-4632-2019-10-42-45>

6. Пат. 2744584 RU. Штамповая сталь / С.А. Никулин, А.А. Кругляков, С.О. Рогачев, Г.А. Панова, Н.В. Лебедева; опублик. 11.03.2021.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Аркадьевич Кругляков, к.т.н., генеральный директор, Научно-коммерческая фирма WBH
E-mail: dr.a.krugljakow@t-online.de

Станислав Олегович Рогачев, к.т.н., доцент кафедры металлургии и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»; научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
ORCID: 0000-0001-7769-7748

E-mail: csaap@mail.ru

Алексей Валерьевич Моляров, инженер кафедры металлургии и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

E-mail: anwil_875@mail.ru

Aleksandr A. Krugljakow, Cand. Sci. (Eng.), General Director, Scientific Production Association WBH

E-mail: dr.a.krugljakow@t-online.de

Stanislav O. Rogachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metallography and Physics of Strength", National University of Science and Technology "MISIS"; Research Associate, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-7769-7748

E-mail: csaap@mail.ru

Aleksei V. Molyarov, Engineer of the Chair "Metallography and Physics of Strength", National University of Science and Technology "MISIS"

E-mail: anwil_875@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. А. Кругляков – формирование основной концепции, формулирование выводов.

С. О. Рогачев – научное руководство, подготовка текста.

А. В. Моляров – исследования, проведение расчетов.

A. A. Krugljakow – conceptualization, formulation of conclusions.

S. O. Rogachev – scientific guidance, writing the text.

A. V. Molyarov – investigation, calculations.

Поступила в редакцию 05.06.2023

После доработки 20.06.2023

Принята к публикации 30.07.2023

Received 05.06.2023

Revised 20.06.2023

Accepted 30.07.2023



УДК 546.261

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-445-458



Обзорная статья

Review article

КАРБИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ. Часть 2. КАРБИДЫ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ (ОБЗОР)

Ю. Л. Крутский¹, Т. С. Гудыма¹, Т. М. Крутская²,
А. О. Семенов³, А. В. Уткин⁴

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

² Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Россия, 630008, Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина 30)

⁴ Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18)

✉ krutskii@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрены свойства, области применения и методы получения карбидов хрома и циркония, относящихся к бескислородным тугоплавким металлоподобным соединениям с высокими тепло- и электропроводностью. Твердость их сравнительно велика. Карбиды хрома и циркония проявляют значительную химическую стойкость в агрессивных средах, что способствует их широкому применению в современной технике. Карбид хрома используется преимущественно в виде компонентов наплавочных смесей для создания покрытий, защищающих от интенсивного абразивного износа, в том числе и при повышенных температурах (до 800 °С) в окислительных средах. Это соединение применяется при изготовлении безвольфрамовых твердых сплавов и карбидосталей. Карбид хрома наряду с карбидом ванадия используется как ингибитор роста зерен в системе WC – Co твердых сплавов. Порошкообразный карбид циркония может использоваться для полирования поверхности изделий из черных и цветных металлов. Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей и дисперсности (размеров частиц). Для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения и определить допустимое содержание примесей в исходных компонентах. Это обуславливает применение разных методов синтеза карбидов. Основными методами их получения являются синтез из простых веществ (металлы и углерод), металлотермическое и карботермическое восстановление. Для получения нанопорошков карбидов применяется плазмохимический синтез (осаждение из паразооной фазы). Представлена характеристика каждого из этих методов. Приведены сведения о возможном механизме процессов карботермического синтеза.

Ключевые слова: карбид хрома, карбид циркония, тугоплавкие бескислородные соединения, износостойкая наплавка, области применения, методы получения

Благодарности: Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки Российской Федерации (код FSUN-2023-0008).

Для цитирования: Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Крутская Т.М., Семенов А.О., Уткин А.В. Карбиды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Карбиды хрома и циркония. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):445–458. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-445-458>

CARBIDES OF TRANSITION METALS: PROPERTIES, APPLICATION AND PRODUCTION. REVIEW. PART 2. CHROMIUM AND ZIRCONIUM CARBIDES

Yu. L. Krutskii¹, T. S. Gudyma¹, T. M. Krutskaya²,
A. O. Semenov³, A. V. Utkin⁴

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

² Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (113 Leningradskaya Str., Novosibirsk 630008, Russian Federation)

³ National Research Tomsk Polytechnic University (30 Lenina Str., Tomsk 634050, Russian Federation)

⁴ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (18 Kutateladze Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

✉ krutskii@yandex.ru

Abstract. The properties, application, and methods for producing chromium and zirconium carbides are considered. These carbides are oxygen-free refractory metal-like compounds. As a result, they are characterized by high values of thermal and electrical conductivity. Their hardness is relatively high. Chromium and zirconium carbides exhibit significant chemical resistance in aggressive environments. For these reasons, they have found application in modern technology. Chromium carbide is used mainly as component of surfacing mixtures to create protective coatings that resist intensive abrasive wear, including at elevated temperatures (up to 800 °C) in oxidizing environments. This compound is also used in the manufacture of tungsten-free hard alloys and carbide steels. Chromium carbide, along with vanadium carbide, is used as a grain growth inhibitor in WC – Co hard alloys. Powdered zirconium carbide can be used to polish the surface of items made of ferrous and non-ferrous metals. The properties of refractory compounds depend on the content of impurities and dispersion (particle size). To solve a specific problem associated with the use of refractory compounds, it is important to choose the right method for their preparation, to determine the permissible content of impurities in the initial components. This leads to the existence of different methods for the synthesis of carbides. The main methods for their preparation are: synthesis from simple substances (metals and carbon), metallothermic and carbothermic reduction. Plasma-chemical synthesis (vapor-gas phase deposition) is also used to obtain carbide nanopowders. A characteristic is given to each of these methods. Information on the possible mechanism of the processes of carbothermic synthesis is presented.

Keywords: chromium carbide, zirconium carbide, refractory oxygen-free compounds, hardfacing, fields of application, production methods

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

For citation: Krutskii Yu.L., Gudyma T.S., Krutskaya T.M., Semenov A.O., Utkin A.V. Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 2. Chromium and zirconium carbides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):445–458. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-445-458>

ВВЕДЕНИЕ

Соединения ряда переходных металлов (хрома и циркония) с углеродом (их карбиды) обладают рядом уникальных свойств. Рассматриваемые материалы и соединения на их основе отличаются тугоплавкостью, значительной химической стойкостью в различных агрессивных средах, высокими значениями твердости, тепло- и электропроводности. По этой причине они находят все более широкое использование в промышленности и технике. Карбид хрома применяется в качестве компонента износостойких покрытий, а также при изготовлении безвольфрамовых твердых сплавов и карбидосталей. Еще одной областью его использования является применение в качестве ингибирующей добавки в карбидовольфрамовых твердых сплавах. Значительная твердость карбида циркония позволяет применять его в качестве абразива для доводки и полировки металлических изделий. Наиболее распространенными методами получения карбидов переходных металлов являются карботермический, металлותרмический, а также синтез из простых веществ.

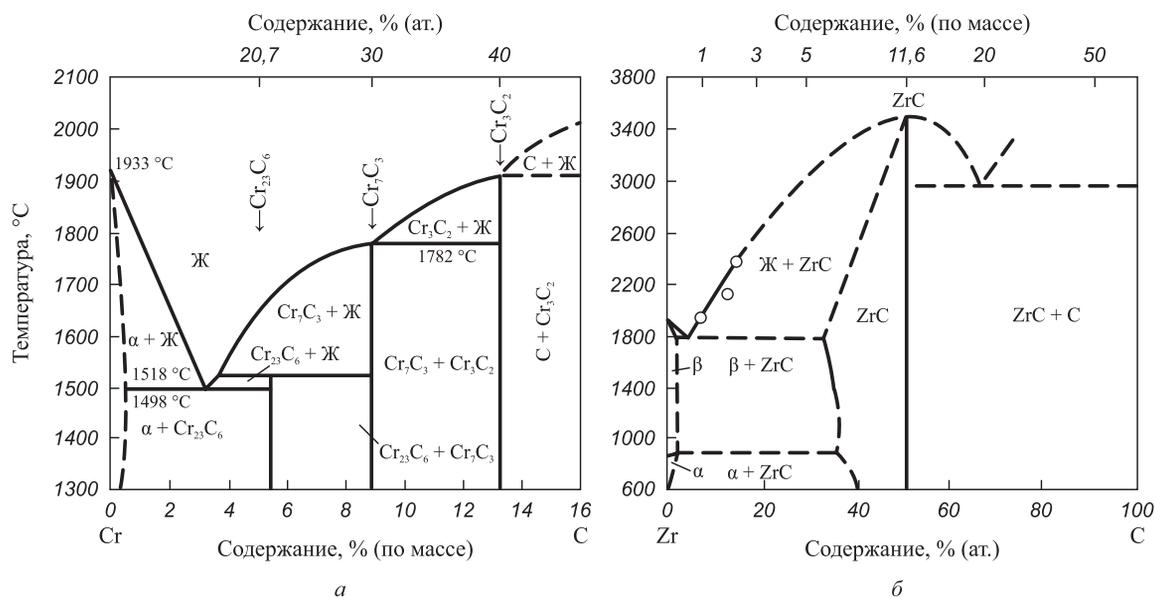
Целью настоящей работы является анализ сведений о свойствах, областях применения и методах получения карбидов хрома и циркония.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ

Диаграммы состояния систем Cr–C и Zr–C [1] приведены на рисунке. В системе Cr–C существуют три карбида (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2), они имеют фиксирован-

ный состав. Карбид Cr_3C_2 имеет самую высокую температуру плавления (примерно 1900 °C). При увеличении содержания углерода выше 40 % (ат.) в рассматриваемой системе наряду с карбидом Cr_3C_2 присутствует углерод. Для получения порошкообразного высшего карбида хрома без примеси свободного углерода температура синтеза теоретически не должна превышать 1900 °C, а состав шихты – соответствовать получению продукта реакции состава Cr_3C_2 . На практике даже при незначительной неоднородности шихты (например, во время раслаивания при длительном хранении или вибрации) в рассматриваемой системе возможно появление жидкой фазы уже при температуре примерно 1500 °C, поэтому синтез целесообразно проводить при температурах, не превышающих это значение.

В системе Zr–C имеется только одно соединение (карбид циркония), имеющий широкую область гомогенности (примерно от 35 до 50 % C (ат.)). Температура плавления карбида циркония ZrC составляет примерно 3530 °C. При уменьшении содержания углерода температура плавления карбида циркония резко снижается (1800 °C примерно при 35 % C (ат.)). Существенно уменьшается и микротвердость (при атомном отношении C/Zr = 1,0 ее значение равно 3100 кг/мм², а при C/Zr = 0,6 – 1900 кг/мм²) [2]. При увеличении содержания углерода более 50 % (ат.) в системе наряду с карбидом циркония существует углерод. Поэтому для получения порошкообразного карбида циркония без примеси свободного углерода с высокими температурой плавления и микротвердостью получаемой из него керамики температура синтеза не должна превышать



Диаграммы состояния систем Cr – C (а) и Zr – C (б)

State diagrams of the systems Cr – C (a) and Zr – C (б)

3530 °С, а состав шихты – соответствовать получению продукта реакции состава ZrC.

Сведения о некоторых свойствах этих соединений, заимствованные из работы [3], приведены в таблице. Карбиды хрома и циркония в термодинамическом отношении являются весьма стабильными соединениями, свидетельством чего служат высокие значения теплоты образования из простых веществ и изобарно-изотермических потенциалов. Коэффициенты теплопроводности этих карбидов сравнительно большие; удельное сопротивление невелико, так как карбиды хрома и циркония относятся к металлоподобным тугоплавким соединениям [4].

Изучение химических свойств тугоплавких соединений позволяет сделать рекомендации по эксплуатации их в различных агрессивных средах. Рассматриваемые карбиды устойчивы против действия растворов

оснований и многих минеральных кислот. Они также стойки к действию кислорода воздуха при повышенных температурах [5].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБИДОВ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ

Применение карбида хрома

Карбид хрома используется преимущественно в виде компонентов наплавочных смесей для создания покрытий, защищающих от интенсивного абразивного износа (в том числе при повышенных до 800 °С температурах в окислительных средах). Они наносятся наплавкой или напылением. Напавленный износостойкий слой представляет собой карбид хрома в матрице из хрома,

Основные термодинамические, физические и механические свойства карбидов хрома и циркония

Basic thermodynamic, physical and mechanical properties of chromium and zirconium carbides

Параметр	Значение параметра для соединения	
	Cr ₃ C ₂	ZrC
Теплота образования из элементов, кДж/моль, при температуре 298 К	-97,91	-196,65
Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса), кДж/моль, при температуре 298 К	-98,90	-193,26
Пикнометрическая плотность, кг/м ³	6880	6730
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре 20 °С	19,1	11,6
Удельное сопротивление, мкОм·м, при температуре 298 К	0,75	0,49
Микротвердость, ГПа, при температуре 293 К	26,6 – 26,8	20,5 – 27,0
Коэффициент линейного теплового расширения, К ⁻¹ ·10 ⁻⁶ , при температурах 300 – 1300 К	11,7	7,1
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре 293 К	1048	830 – 1600

никеля [6] или хромоникелевого сплава [7–9]. Отечественной промышленностью освоен выпуск порошковой наплавочной ленты ПЛ-АН111, в состав порошкового сердечника которой входит карбид хрома. Эта лента используется для восстановления поверхностей контактных и промежуточных поясов конусов загрузочных устройств доменных печей, работающих на форсированных режимах [10]. Еще одна область применения – создание керметов, безвольфрамовых твердых сплавов марок КХН (карбид хрома – никель) [11]. Перспективными являются относительно недорогие карбидохромовые твердые сплавы и карбидостали со связками из железа и хромистых сталей марок Х17Н2 и Х13М2 [12]. Карбид хрома наряду с карбидом ванадия используется как ингибитор роста зерна в системе WC–Co твердых сплавов. Сведения о свойствах и областях применения твердых сплавов представлены в работе [13]. Твердые сплавы с ингибирующими добавками этих карбидов обычно получают методом электроискрового плазменного спекания [14–16], однако возможно использование для этой цели микроволнового нагрева [17], горячего изостатического прессования [18] и безнапорного спекания [19]. Карбиды хрома и ванадия служат также ингибиторами роста зерна в аналоге керметов WC–Co (компоните WC – 10 % (по массе) Si₃N₄) [20] и в кермете на основе карбонитрида титана Ti(C, N) [21]. Пористые материалы из сплавов карбид хрома – никель отличаются высокой коррозионной стойкостью в растворах кислот и оснований [22]. Карбид хрома может быть использован в качестве катализатора при окислении аммиака и оксида углерода [23].

Применение карбида циркония

Карбид циркония применяется в качестве абразивного материала в пастах для доводки и притирки деталей из черных и цветных металлов [24]. Помимо его значительной твердости его дополнительным преимуществом является сравнительно высокая теплопроводность, что уменьшает вероятность прижогов. Углерод – углеродные композиты (C–C) – это перспективные материалы для эксплуатации в условиях высоких температур. Для такого применения при воздействии скоростного потока воздуха хорошей защитой C–C композита от высокотемпературной абляции является покрытие из карбида циркония, поскольку он стоек к термическим ударам [25; 26].

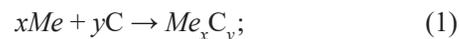
Методы получения карбидов хрома и циркония

Свойства тугоплавких соединений зависят от содержания примесей, дисперсности и степени их стехиометричности. Микротвердость карбида циркония [2] зависит от его состава. Поэтому для решения конкретной задачи, связанной с применением тугоплавких соединений, важно правильно выбрать метод их получения, определить допустимое содержание примесей

в исходных компонентах. Это обуславливает наличие различных методов синтеза карбидов, классификация которых приведена в работе [27].

Наиболее распространенные методы получения карбидов следующие:

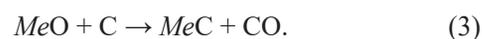
– синтез из простых веществ



– металлотермическое (обычно магниотермическое) восстановление оксидов в присутствии углерода



– карботермическое восстановление оксидов



Реакции синтеза тугоплавких соединений (карбидов) из простых веществ всегда экзотермичны. Если тепловыделение находится на уровне 2400 кДж/кг шихты, при иницировании реакция в дальнейшем идет самопроизвольно. При недостаточном тепловыделении необходим предварительный подогрев шихты, применение механоактивации ее компонентов, а при чрезмерном – введение в шихту инертных добавок. Такие процессы называются СВС-процессами (процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). В оптимальных условиях происходит почти полное превращение исходных веществ в конечные (содержание непрореагировавших веществ обычно около 1 % (по массе)). Поскольку загрязнений при синтезе не происходит, чистота продукта по примесям примерно равна чистоте реагентов [28]. Недостатком таких процессов является высокая стоимость порошков простых веществ.

При металлотермическом синтезе карбидов продукты реакции необходимо подвергать обработке (кислотной) для удаления соединений (оксидов) металла-восстановителя, которым обычно является магний. Из-за низкой температуры кипения магния (1090 °C) [29] и значительного тепловыделения при протекании магниотермических процессов возможны выбросы раскаленных шихты и продуктов реакции. Такие процессы вынужденно проводят в герметичных реакторах при большом давлении аргона. Своеобразие магниотермических и кальциотермических восстановительных процессов заключается в том, что образующиеся частицы тугоплавких соединений разъединены прослойками из имеющих высокую температуру плавления оксидов магния или кальция [30]. По этой причине целевые продукты реакции высокодисперсны. Следует также принимать во внимание, что цена магния высока, а в порошкообразном виде он токсичен [31].

Считается [4; 32], что карботермический синтез карбидов наиболее перспективен для крупномасштабного производства этих соединений. При карботермическом

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

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШЕГО КАРБИДА ХРОМА

Синтез из хрома и углерода

Для карбида хрома Cr_3C_2 теплота образования равна его энтальпии при сравнительно низкой температуре (примерно 1140 К) [3]. Поэтому для шихты из хрома и углерода, имеющей температуру окружающей среды, осуществление СВС-процесса невозможно. Этот синтез может быть реализован при предварительном нагреве шихты. В рассматриваемом случае СВС-процессу обычно предшествовала механоактивация шихты.

Одна только механоактивация фактически не приводит к синтезу карбидов хрома. В работе [33] показано, что фуллерены более активны по сравнению с графитом. Механоактивация все же позволяет снизить параметры синтеза (при получении карбида Cr_3C_2 температура процесса может быть снижена примерно на 200 °С [34]). В работах [35; 36] сообщается о неполном прохождении реакций карбидообразования. Высокоэнергетическая механоактивация позволяет получить компактные изделия из карбида Cr_3C_2 [37]. Следует также иметь в виду, что механическое активирование – очень длительный (многочасовой) и энергозатратный процесс.

Возможен и другой вариант синтеза из простых веществ – увеличение термичности процесса. В работе [38] был изучен процесс синтеза карбидов хрома при замене части сажи политетрафторэтиленом ($-\text{CF}_2 = \text{CF}_2-$)_n. При температурах 900 – 1000 К он разлагается с образованием графита и фтора. Последний взаимодействует с хромом с образованием фторидов хрома. Такой процесс идет со значительным тепловыделением, что приводит к СВС-процессу карбидов Cr_7C_3 или Cr_3C_2 с размерами частиц 0,5 – 2,0 мкм. Продукты реакции необходимо очищать от фторида хрома CrF_2 . Из-за появления в процессе фтора реактор обязательно должен быть герметичным.

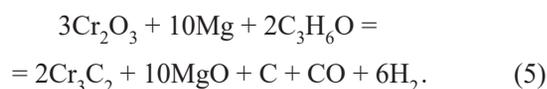
Металлотермическое восстановление

Известен процесс получения литого карбида хрома СВС-процессом [39]. Реагентами служили оксиды хрома (Cr_2O_3 и CrO_3), порошки алюминия и графита. Синтез проводился в среде аргона при давлении 4 – 20 МПа. Для получения порошка материал приходилось измельчать. Продукты реакции содержали до 3 % (по массе) алюминия, который приходилось удалять кислотной обработкой. Все это усложняет процесс. Оксид CrO_3 очень токсичен [40]. Синтез карбида хрома аллюминотермическим процессом описан в работе [41]. Этот процесс можно также условно отнести к синтезу из простых веществ, поскольку первоначально осуществлялось восстановление хрома из оксида алюминием. Далее реакционную смесь выдерживали в аргоне при температуре 800 °С в течение двух часов. Полученный продукт (фактически композит $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) состоял из частиц размером 300 – 400 мкм.

В работе [42] рассмотрен синтез карбида хрома магнетермическим методом:



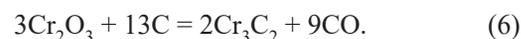
Поскольку процесс характеризуется высокой адiabатической температурой (1950 °С), в шихту вводили инертную добавку (Cr_3C_2). Процесс проводили в среде аргона. Средний размер частиц карбида хрома составлял 2 мкм. Магнетермический синтез карбида хрома описан в работе [43]. Смесь оксида хрома, магния и ацетона (источника углерода) термообработывали в автоклаве при температуре 700 °С. Реагенты брали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции:



Карбид хрома с размером частиц 35 – 50 нм, покрытых слоями углерода толщиной 3 – 4 нм, был получен при 15-часовой изотермической выдержке.

Карботермическое восстановление

Карботермическое восстановление оксида хрома осуществляется по суммарной реакции:



Восстановление термодинамически достаточно прочного оксида хрома осуществляется сравнительно слабым восстановителем (оксидом углерода CO), а роль углерода сводится к регенерации образовавшегося оксида CO_2 [44]. С позиции термодинамики такой процесс невозможен. В работе [45] делается вывод о том, что образование карбидов хрома наиболее вероятно происходит при взаимодействии оксида хрома с твер-

дым углеродом. В работе [46] изучен процесс восстановления оксида хрома различными восстановителями (ламповой сажей, нефтекоксом, термоантрацитом, полукоксом и графитом). Содержание восстановителя в шихте соответствовало стехиометрическому для протекания реакции (3). Установлено, что температура начала восстановления слабо зависит от вида углеродного материала и находится в пределах 1050 – 1100 °С. Газовая фаза при этом практически полностью состоит из оксида углерода СО. Наиболее интенсивно процесс карбидообразования протекает в среде водорода, далее в гелии, а медленнее всего в вакууме. Продукты реакции состоят из смеси карбидов Cr_3C_2 и Cr_7C_3 . Авторы работы [46] считают, что восстановителем оксида хрома является оксид углерода СО (с позиции термодинамики это невозможно). В работе [47] приведены результаты исследования взаимодействия оксида хрома с разными углеродными материалами (сахарозой, углеродным волокнистым материалом (УВМ) и сажей). Углеродный волокнистый материал представлен продуктами карбонизации гидратцеллюлозного волокна. Содержание восстановителя в шихтах соответствовало стехиометрическому для протекания реакции (6). По данным рентгенофазового анализа при использовании сахарозы фаза Cr_3C_2 начинает образовываться при температуре 1200 °С, УВМ и сажи – при 1350 и 1400 °С. Основной причиной снижения температуры карбидообразования при использовании органических веществ (сахарозы и УВМ) является формирование высокодисперсной углеродной составляющей, образующейся в результате их термодеструкции непосредственно в смеси с оксидом.

В работах [48; 49] приведены сведения об изучении этого процесса путем контроля газовой фазы (непрерывным определением оксидов СО и CO_2). Нагревание шихты осуществляли в среде инертного газа (гелия или аргона). Преимущественное выделение оксида углерода CO_2 (при отсутствии выделения оксида СО) зафиксировано при температуре примерно 900 °С. Это объясняется взаимодействием углерода с кислородом, адсорбированным его поверхностью. Формирование карбидной фазы происходит в основном на поверхности частиц оксида хрома [4]. После образования внешнего слоя карбида Cr_3C_2 он начинает взаимодействовать с оксидом хрома с образованием карбида хрома состава Cr_7C_3 . В случае недостаточного количества углерода в исходной смеси реагентов получившийся продукт будет иметь смешанный фазовый состав. Максимальное выделение оксида углерода СО происходит при температуре 1200 °С (содержание оксида углерода CO_2 при этой температуре мало). Если бы восстановительный процесс протекал по механизму, предложенному в работе [44], то содержание оксидов СО и CO_2 в газовой фазе при восстановлении оксида хрома было бы сопоставимо.

Упругость пара над оксидом хрома при температуре 1700 К \approx 1430 °С (близкой к температуре карботермического синтеза) составляет примерно $7 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

(примерно $9 \cdot 10^{-3}$ Па); пар состоит из атомов хрома, кислорода и молекул CrO , CrO_2 , O_2 [50]. Упругость пара над углеродом при такой же температуре значительно ниже ($9,13 \cdot 10^{-14}$ атм. ($9 \cdot 10^{-9}$ Па)) [8]. Известно, что в присутствии углерода испарение оксида хрома существенно возрастает [49].

Процесс синтеза карбида хрома хотя бы частично происходит путем переноса паробразных хрома и его оксидов на поверхность углеродного восстановителя. Это подтверждается результатами работ [51; 52].

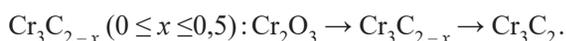
Существует также мнение, что процесс карботермического восстановления идет путем прямого взаимодействия твердого оксида с углеродом. В соответствии с диаграммой состояния системы Cr–C в ней при температурах выше 1498 °С возможно появление жидкой фазы, создающей тесный контакт между оксидом и углеродом, ускоряющей восстановительный процесс [51].

Резюмируя вышеизложенное, можно предположить, что процесс карботермического восстановления оксида хрома довольно сложен и может протекать по нескольким механизмам. Сказать, какой из них является преобладающим, затруднительно.

Для получения однофазного продукта реакции, состоящего только из карбида Cr_3C_2 , брикеты из шихты расчетного состава с добавкой 5 % раствора декстрина нагревали в печи сопротивления до температуры 1500 °С в течение 30 – 40 мин и выдержке при этой температуре 1,5 – 2,0 ч в атмосфере водорода. Полученный карбид практически не содержал примесей (87 % (по массе) Cr_{общ}; 13,48 % (по массе) C_{общ}; 13,34 % (по массе) C_{связ} при теоретическом содержании 86,67 % (по массе) Cr и 13,33 % (по массе) C) и имел средний размер частиц 6,94 мкм [53]. В работе [54] рассмотрен процесс получения карбида хрома из наноразмерных порошков оксида хрома (средний размер частиц менее 60 нм) и сажи с 14 %-ным избытком (средний размер частиц менее 50 нм), взятых почти в стехиометрическом соотношении для проведения реакции (3). При восстановлении первоначально образовывался низший оксид CrO. Однофазный продукт, содержащий только карбид Cr_3C_2 , был получен при температуре 1200 °С и выдержке при ней в течение одного часа. На основании этого можно предположить, что в таких условиях процесс карбидообразования проходил полностью. Однако по результатам термогравиметрического анализа даже при температуре 1200 °С убыль массы (15,7 % (по массе)) была значительно меньше расчетной в предположении полного протекания реакции (3) (41,2 % (по массе)). Средний размер частиц карбида хрома составил примерно 50 нм. При увеличении времени синтеза частицы увеличивались в размерах и агрегировались.

В работе [55] шихту из порошков оксида хрома Cr_2O_3 , графита или синтетического пека нагревали в газовой среде из аргона с добавлением 5 % (об.) водорода при разных температурах в течение двух часов. Результаты

исследований показали, что при использовании пека в качестве восстановителя однофазный продукт (Cr_3C_2) образуется при температуре 1100 °С, а при использовании графита – при 1300 °С. Следовательно, пек по сравнению с графитом является более активным восстановителем. Однако процесс его изготовления длителен и трудоемок. Сведения о дисперсности не были приведены. В работе [56] в качестве источника хрома применялся бихромат аммония, а углерода – сажа. При нагреве прокаленной смеси в вакууме при температуре 1100 °С и времени выдержки 30 мин получен однофазный продукт (карбид Cr_3C_2). Порошки преимущественно представлены частицами сферической формы со средним размером 27,2 нм. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено наличие в них не только хрома и углерода, но и кислорода. Таким образом, при данных условиях процесс карбидообразования не завершается полностью. Авторы работы [56] считают, что процесс образования карбида хрома протекает через образование промежуточной карбидной фазы



В работах [57; 58] представлен синтез карбида хрома с использованием нового вида углеродного материала (нановолокнистого углерода (НВУ)), который получен при каталитическом разложении легких углеводородов. Он достаточно чист: содержащиеся в нем примеси представляют собой остатки катализатора, их содержание не превышает 1 % (по массе). Характерной его особенностью является большая удельная поверхность (примерно 150 м²/г) [59]. Эксперименты проводились в среде аргона. Полученный при оптимальных условиях материал представлен одной фазой (карбидом хрома Cr_3C_2). Частицы порошка преимущественно агрегированы. Средний размер частиц и агрегатов составляет 7,8 мкм с широким диапазоном распределения по размерам. Удельная поверхность образцов составляет 2,2 м²/г. Окисление карбида хрома начинается при температуре 640 °С и практически завершается при 1000 °С. Определены оптимальные параметры процесса синтеза: мольное отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C} = 3:13$ (стехиометрическое соотношение для получения соединения Cr_3C_2), температура процесса 1300–1400 °С. Имеются сведения о синтезе карбида хрома таким методом из ультрадисперсных шихт [60; 61]. В работе [60] прекурсор (тартрат хрома) получали смешением растворов оксида хрома Cr_2O_3 и винной кислоты с последующей сушкой, а в работе [61] – аналогично из бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и глюкозы. Термическую обработку шихт осуществляли в аргоне при температуре 1100 °С [60] или в вакууме (10^{-2} Па) [61]. Размеры частиц составили 1–2 мкм [60] или примерно 30 нм [61].

В качестве восстановителя может использоваться метан [62], его смесь с водородом [63] или с аргоном [64; 65]. Температуры карбидообразования при этом

были ниже, чем при применении твердых углеродных материалов. С позиции термодинамики при использовании углеводородов действительно можно снизить температуру начала восстановления, однако это усложняет процесс и повышает его пожаро- и взрывоопасность.

Осаждение из парогазовой фазы

В работе [66] рассмотрен процесс получения ультрадисперсного порошка карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ плазмохимическим синтезом. Процесс был осуществлен при восстановлении оксида хрома пропан-бутаном в потоке азото-водородной плазмы. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород. Средний размер частиц 35 нм, содержание основного вещества составляло 90,23–94,60 % (по массе). Отмечено, что при хранении на воздухе порошки карбонитрида хрома активно адсорбируют кислород и влагу. Термоокислительная устойчивость этого соединения по сравнению с крупнозернистыми порошками карбида хрома [67] относительно низкая: окисление начинается примерно при 280 °С и практически полностью завершается при 580 °С. Аналогичный процесс изучен в работе [68]. Из результатов экспериментов следует, что при взаимодействии оксида хрома с углеводородами в плазменном потоке получение высшего однофазного карбида не обеспечивается. Эксперименты по получению карбонитрида хрома в азотном плазменном потоке при взаимодействии порошка металлического хрома и природного газа с содержанием метана 94 % (об.) были описаны в работе [69]. Содержание целевого соединения в продуктах синтеза составляло 91,8–93,5 % (по массе), размер частиц 150–600 нм.

В ряде цитируемых работ ([33–35; 38; 39; 41–43; 45–47; 49; 51; 52; 54–56; 60; 62–65; 68] или 83 % от общего их количества) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Синтез из циркония и углерода

В работе [70] в качестве исходных материалов использовали порошки циркония и ацетиленовой сажи. Шихту стехиометрического состава перемешивали «всухую» в течение 2–3 ч, после чего брикетировали для ускорения диффузионных процессов. Процесс синтеза проводили при давлении $1,2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. (0,2 Па). Карбид циркония ZrC получен при температуре 1800 °С в течение одного часа. Содержание примесей находится на уровне 0,6 % (по массе), сведения о дисперсности не приводятся.

Металлотермическое восстановление

В работах [71–73] магнетермический синтез осуществлялся по реакции



Для снижения термичности процесса использовали инертную добавку (фторид натрия) [71] или готовили шихту с избытком магния сверх стехиометрического [72]. В работе [73] карбид циркония был получен после 30 ч механоактивации. Для инициирования реакции магниетермического восстановления возможно осуществление частичного окисления магния при взаимодействии его с водой [74]. Вследствие выделения водорода давление в реакторе очень велико (49,15 МПа). Наночастицы карбида циркония имели размеры примерно 500 нм.

Металлом-восстановителем в рассматриваемом процессе может быть натрий [75]. В исследуемом процессе реагентами служили хлорид циркония ZrCl_4 , натрий и толуол. Карбид циркония был получен при нагреве твердого остатка (образовавшегося после испарения избытка толуола) при температуре 700 °С в течение одного часа в среде аргона. Натрий очень легко окисляется на воздухе [40], что создавало сложности при изготовлении шихты.

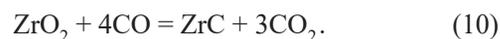
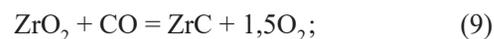
Карботермическое восстановление

Суммарное уравнение реакции



В работе [76] считают, что восстановление термодинамически достаточно прочного оксида ZrO_2 осуществляется углеродом, а не сравнительно слабым с позиции термодинамики восстановителем (СО). Взаимодействие оксида циркония с углеродом скорее всего происходит за счет переноса паров оксидов (ZrO_2 , ZrO [50]) на его поверхность с последующим химическим взаимодействием и десорбцией газообразного продукта (СО) реакции. В работе [44] склонны утверждать, что восстановление оксида циркония осуществляется оксидом СО, а роль углерода сводится к его регенерации. Эта точка зрения не подтверждена экспериментальными данными. В работе [77] в качестве углеродных материалов использовали активный углерод, сажу и порошок графита. Реагенты брали в стехиометрическом соотношении для осуществления реакции (8). Контроль процесса восстановления осуществлялся по выделяемому количеству оксида СО. При температурах 1800 и 2000 °С степень конверсии была близка к 100 %, а содержание кислорода в продуктах реакции не превышало 1 % (по массе) (за исключением случаев термической обработки шихты с графитом). Процессы карботермического восстановления оксидов титана и циркония имеют определенное сходство, поскольку карбид циркония образуется из оксикарбида ZrO_xC_y . Размер 90 % (по массе) частиц полученного материала составлял 2,4 – 7,5 мкм. В работе [48] в качестве углеродных материалов также

использовали активный углерод, сажу и порошок графита. Шихту готовили в стехиометрическом соотношении для реакции (8). Нагревание шихт осуществляли в потоке инертного газа (гелия). Появление оксикарбидной фазы ZrO_xC_y происходит при температуре 1450 °С. Фаза ZrO_2 уже отсутствует в образцах, синтезированных при температуре 2000 °С. Содержание кислорода в этих образцах находится на уровне 0,6 % (по массе). Отмечается, что при температурах синтеза выше 1450 °С газовая фаза практически полностью состояла из оксида СО. Это является несомненным доказательством невозможности восстановления оксида циркония ZrO_2 оксидом углерода СО, поскольку при осуществлении такой реакции в газовой фазе содержалось бы значительное количество оксида CO_2 . Сведения о размерах частиц не приводятся. С позиции термодинамики невозможно осуществление реакций [78]



В работе [78] образцы из спрессованной шихты оксида циркония ZrO_2 и графита нагревали в среде гелия. Образование фазы ZrC происходило при температуре 1800 °С. Процесс образования карбида циркония протекает преимущественно за счет диффузии углерода в оксид циркония ZrO_2 (а не путем переноса паров оксидов ZrO_2 и ZrO на поверхность углерода с последующим химическим взаимодействием).

Анализ приведенных выше литературных данных показывает следующее. С мнением авторов работы [44] о восстановлении диоксида циркония монооксидом углерода трудно согласиться. Более поздние экспериментальные данные [79] показывают, что процесс восстановления вероятнее всего протекает путем переноса паров оксидов циркония на поверхность углеродного материала с последующей химической реакцией и удалением газообразного продукта (СО). Не исключено твердофазное взаимодействие путем диффузии углерода в диоксид циркония. При восстановлении образуется оксикарбид циркония ZrC_xO_y , содержание кислорода в котором постепенно снижается.

В работах [79 – 81] описано получение карбида циркония при взаимодействии диоксида циркония с углеродом.

В работе [79] выполнен термодинамический анализ процесса получения карбида циркония и синтез его при нагреве спрессованной шихты аргоно-водородной плазмой. При соотношении реагентов ($\text{ZrO}_2 + \text{C}$) в соответствии со стехиометрией уравнения реакции (5) степень превращения диоксида циркония в карбид была близка к единице в температурном диапазоне 1900 – 3800 К. В экспериментах при стехиометрическом соотношении реагентов и времени термической обработки три минуты полученный продукт был однофазным (ZrC) с содержа-

нием свободного углерода 4,14 % (по массе) и кислорода 0,35 % (по массе). Сведения о дисперсности карбида циркония не приводятся. В работе [80] карбид циркония был синтезирован из диоксида циркония и сажи. Шихту из прокаленных компонентов смешивали в шаровой мельнице в течение восьми часов, затем нагревали в среде водорода. Оптимальные результаты получены при температуре 2200 °С и времени выдержки 60 мин. Содержание связанного углерода составляло 11,30 % (по массе), расчетное содержание 11,65 % (по массе). Сведения о дисперсности порошка не приводятся. В работе [81] реагентами были порошки диоксида циркония и графита. Состав шихты соответствовал стехиометрическому для реакции (8). Следовательно, восстановление карбида циркония из диоксида не осуществляется оксидом углерода CO. Шихту подвергали высокоэнергетическому измельчению в планетарной мельнице в течение 20 ч, после проводили термическую обработку при температурах 1300 – 1600 °С в течение двух часов в условиях вакуума. Полную степень превращения реагентов получали при температуре 1400 °С. Следовательно, применение высокоэнергетического измельчения позволяет снизить температуру процесса карбидообразования на 400 °С. При этом о загрязнении реагентов материалами мелющих тел и футеровки не сообщается. Полученный порошкообразный материал представлял собой агломераты размером около 7 мкм, состоящие из частиц размером примерно 200 нм.

В работах [82; 83] исследован процесс синтеза карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода, характеризующегося низким содержанием примесей (на уровне 1 % (по массе)) со значительной удельной поверхностью (примерно 150 м²/г) [59]. Шихту готовили в соответствии с стехиометрическим уравнением реакции (5). Установлено, что использование такого материала позволило снизить температуру процесса примерно на 200 °С и получить в итоге высокодисперсный (средний размер частиц примерно 15 мкм) однофазный (ZrC) продукт с относительно невысоким содержанием примесей (примерно 2 % (по массе)).

В серии публикаций приведены сведения о получении карбида циркония карботермическим методом из ультрадисперсных шихт. В качестве источников циркония использовали бутоксид циркония $Zr(OC_4H_9)_4$ [84 – 86], *n*-пропоксид циркония $Zr(OC_3H_7)_4$ [87 – 89], тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ [90 – 92], нитрат циркония $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ [93], оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [94 – 96]. Источниками углерода служили пропанол C_3H_7OH [95], бутанол C_4H_9OH [84; 85], фурфуроловый спирт C_5H_5OON [92], ацетилацетон $CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3$ [89; 96], сахараза [87; 95], фенольная смола [86; 88; 91], салициловая кислота $C_6H_4 - OH - COOH$ [89], триэтиламин $C_6H_{15}N$ [89], дивинилбензол $C_6H_4(C_2H_5)_2$ [90], глюкоза [94; 96], хитозан [93], глюкоза [94; 96], 1,4-бутандиол $C_4H_{10}O_2$ [96]. Реагенты, содержащие

цирконий и углерод, перемешивали в течение 1 – 3 ч. Далее следовало удаление растворителя выпариванием или выдержкой в вакууме. Сухой остаток (ультрадисперсную шихту) подвергали термической обработке в инертной газовой среде или в вакууме при температурах 1250 – 1600 °С.

Интересно отметить, что авторы практически всех вышеуказанных публикаций при подготовке шихт выполняли расчеты исходя из реакции (8). Следовательно, они считают, что восстановление карбида циркония из оксида осуществляется твердым углеродом, а не оксидом углерода CO.

Осаждение из парогазовой фазы

Карбонитрид циркония $ZrC_{0,90}N_{0,06}$ был синтезирован в потоке азото-водородной плазмы при восстановлении оксида циркония ZrO_2 пропан-бутаном [66]. Содержание примесей (ZrO_2 и $C_{своб}$) в продуктах реакции составляло 16,88 – 19,95 % (по массе). Возможной причиной такого большого содержания примесей является высокая термодинамическая стабильность оксида циркония [11]. Средний размер частиц находился на уровне 50 нм. В отходящих газах содержится токсичный цианистый водород. Отмечено, что при хранении на воздухе полученные порошки карбонитрида циркония активно адсорбируют кислород и влагу.

Синтез электролизом солевого расплава

В работе [97] порошок карбида циркония с размером частиц 60 – 100 нм получили при электролизе в расплаве хлорида кальция при температуре 1123 К (850 °С). Анодом служила спрессованная смесь ZrO_2/C . Время проведения процесса составляло семь часов.

В ряде цитируемых публикаций ([73 – 75; 78; 81; 84; 85; 89 – 92; 95 – 97], или 65 % от общего их количества) сведения о содержании примесей в целевом продукте приведены не были.

Выводы

Приведены сведения о тугоплавких бескислородных металлоподобных соединениях (карбидах хрома и циркония). Рассмотрены их свойства и области применения. Карбиды хрома и циркония характеризуются высокой тепло- и электропроводностью, значительной твердостью, химической инертностью. Они нашли применение в ряде областей техники (абразивы, износостойкая керамика, компоненты наплавочных материалов). Карбид хрома применяется в безвольфрамовых твердых сплавах и в карбидостаялах. Карбид циркония перспективен в качестве ингибирующей добавки при изготовлении твердых сплавов. Возможно его применение как катализатора в органическом синтезе. Описаны и проанализированы методы получения этих соедине-

ний, указаны особенности этих методов. Большинство публикаций по синтезу карбидов хрома и циркония относятся к получению их из простых веществ, карбо-термическим, металлотермическим процессам. Сведения о получении этих соединений осаждением из парогазовой фазы немногочисленны. Выявлена интересная особенность: в большинстве цитируемых публикаций по методам получения сведения о чистоте продуктов реакции не приводятся (авторы судили о завершенности процессов карбидообразования только на основании рентгенофазового анализа). Возможный механизм процессов образования этих соединений заключается в переносе паров оксидов на поверхность частиц углеродного материала с последующим химическим взаимодействием. Вероятно также образование карбидов при непосредственном контакте твердых реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение; 1996;1:992.
2. Виницкий И.М. Зависимость свойств монокарбидов переходных металлов IV–V групп от содержания углерода. *Порошковая металлургия*. 1972;(6):76–82.
Vinitkii I.M. Dependence of properties of monocarbides of IV–V groups transition metals on carbon content. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1972;(6):76–82. (In Russ.).
3. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Москва: Металлургия; 1986:928.
4. Косолапова Т.Я. *Карбиды*. Москва: Металлургия; 1968: 300.
5. Косолапова Т.Я. Химические свойства тугоплавких соединений. *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979;24(3):244–249.
Kosolapova T.Ya. Chemical properties of refractory compounds. *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva*. 1979;24(3):244–249. (In Russ.).
6. Wang L., Zhou J., Yu Y., Guo C., Chen J. Effect of powders refinement on the tribological behavior of Ni-based composite coatings by laser cladding. *Applied Surface Science*. 2012;258(17):6697–6704.
<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.141>
7. Matthews S., James B., Hyland M. The role of microstructure in the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂–NiCr composite coatings. *Corrosion Science*. 2009;51(5): 1172–1180. <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.027>
8. Chatha S.S., Sidhu H.S., Sidhu B.S. High temperature hot corrosion behavior of NiCr and Cr₃C₂–NiCr coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750 °C. *Surface and Coating Technology*. 2012;206(19–20):3839–3850.
<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.060>
9. Kaur M., Singh H., Prakash S. High-temperature behavior of a high-velocity oxy-fuel sprayed Cr₃C₂–NiCr coating. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012;43:2979–2993.
<http://doi.org/10.1007/s11661-012-1118-4>
10. Юзвенко Ю.А. *Наплавка*. Киев: Наукова думка; 1976: 71.
11. Клименко В.Н., Маслюк В.А. Коррозионностойкие металлокерамические сплавы на основе карбида хрома. *Технология и организация производства*. 1983;3:82–85.
12. Клименко В.Н., Маслюк В.А. Corrosion-resistant metal-ceramic alloys based on chromium carbide. *Tekhnologiya i organizatsiya proizvodstva*. 1983; 3: 82–85. (In Russ.).
13. Маслюк В.А., Яковенко Р.В., Потажевская О.А., Бондар А.А. Порошковые твердые сплавы и хромистые карбидостали на основе системы Cr–Fe–C. *Порошковая металлургия*. 2013;(1/2):60–74.
Maslyuk V.A., Yakovenko R.V., Potazhevskaya O.A., Bondar A.A. Powdered hard alloys and chromium carbides based on the Cr–Fe–C system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2013;(1/2):60–74. (In Russ.).
14. Курлов А.С., Гусев А.И. *Физика и химия карбидов вольфрама*. Москва: Физматлит; 2013:272.
15. Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC–12Co–VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2011;37(3):1139–1142.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
16. Chen H., Yang Q., Wang J., Yang H., Chen L., Ruan J., Huang Q. Effects of VC/Cr₃C₂ on WC grain morphologies and mechanical properties of WC–6 wt. % Co cemented carbides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;714: 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.187>
17. Sun L., Tian'en Y., Jia C., Hiong J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC–Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011;29(2):147–152.
<http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.09.004>
18. Zhao Z. Microwave-assisted synthesis of vanadium and chromium carbides nanocomposite and its effect on properties of WC–8Co cemented carbides. *Scripta Materialia*. 2016;120: 103–106. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.024>
19. Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011;29(3):202–208.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.026>
20. Espinoza-Fernández L., Borrell A., Salvador M.D., Gutierrez-Gonzalez C.F. Sliding wear behavior of WC–Co–Cr₃C₂–VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. *Wear*. 2013;307(1–2):60–67.
<http://doi.org/10.1016/J.WEAR.2013.08.003>
21. Li Y., Zheng D., Li X., Qu S., Yang C. Cr₃C₂ and VC doped WC–Si₃N₄ composites prepared by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;41:540–546.
<http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.004>
22. Wan W., Xiong J., Guo Z., Dong G., Yi C. Effects of Cr₃C₂ addition on the corrosion-erosion behavior of Ti(C,N)-based cermets. *Tribology International*. 2013;39:178–186.
<http://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.03.019>
23. Апининская Л.М., Клименко В.Н., Маслюк В.А., Радомысльский И.Д. Пористые изделия из карбидохромовых сплавов. *Порошковая металлургия*. 1971;(2):33–36.
Apininskaya L.M., Klimenko V.N., Maslyuk V.A., Radomysekskii I.D. Porous products made of chromium carbide alloys. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1971;(2):33–36. (In Russ.).
24. Харламов А.И., Кириллов Н.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных элементов. Карбиды и нитриды. *Порошковая металлургия*. 1983;(2):55–67.

- Kharlamov A.I., Kirillov N.V. Catalytic properties of powders of refractory compounds of transition elements. Carbides and nitrides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983;(2): 55–67. (In Russ.).
24. Адамовский А.А. Карбиды переходных металлов в процессах абразивной обработки. *Порошковая металлургия*. 2007;(11/12):96–111.
Adamovskii A.A. Carbides of transition metals in abrasive processing. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2007;(11/12): 96–111. (In Russ.).
25. Sun W., Xiong X., Huang B.-Y., Li G.-D., Zhang H.-B., Chen Z.-K., Zheng X.-L. ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites. *Carbon*. 2009;47(14): 3368–3371. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.047>
26. Wang S.-L., Li K.-Z., Li H.-Y., Zhang Y.-L. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composite. *Materials Letters*. 2013;107: 99–102. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.124>
27. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов. *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979; 24(3):212–222.
Gurin V.N. Methods of synthesis of refractory compounds and prospects of their application for new materials creation. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979;24(3):212–222. (In Russ.).
28. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в химии и технологии тугоплавких соединений. *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1979;24(3):223–227.
Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis in the chemistry and technology of refractory compounds. *Zhurnal VKhO im. D.I. Mendeleeva*. 1979;24(3):223–227. (In Russ.).
29. *Свойства элементов. Часть I. Физические свойства* / Под ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия; 1976: 600.
30. *Физико-химические свойства окислов* / Под общ. ред. Г.В. Самсонова. Москва: Металлургия; 1978:472.
31. Самсонов Г.В., Перминов В.П. *Магнетермия*. Москва: Металлургия; 1971:176.
32. Киффер Р., Бенезовский Ф. *Твердые материалы*. Москва: Металлургия; 1968:384.
33. Liu Z.G., Tsuchiya K., Umemoto M. Mechanical milling of fullerene with carbide forming elements. *Journal of Materials Science*. 2002;37:1229–1235.
<http://doi.org/10.1023/A:1014383909485>
34. Li L., Tang J. Synthesis of Cr₇C₃ and Cr₃C₂ by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;209(1-2): L1–L3. [http://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91060-X](http://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91060-X)
35. Gomari S., Shafari S. Microstructural characterization of nanocrystalline chromium carbides synthesized by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;490(1-2):26–30.
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.041>
36. Приписнов О.Н., Шелехов Е.В., Рупасов С.И., Медведев А.С. Механизм фазообразования и особенности механохимического синтеза карбидов хрома. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014;(3):8–15.
<http://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-8-15>
Pripisnov O.N., Shelekhov E.V., Rupasov S.I., Medvedev A.S. The mechanism of phase formation and features of mechanochemical synthesis of chromium carbides. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2014;(3):8–15. (In Russ.).
<http://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-8-15>
37. Sharafi S., Gomari S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;30(1):57–63.
<http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.004>
38. Манукян Х.В., Нерсисян Г.А., Харатян С.Л. Активированное горение хрома с углеродом и синтез карбидов хрома. *Химическая физика*. 2001;20(11):34–37.
Manukyan H.V., Nersisyan G.A., Kharatyan S.L. Activated chromium-carbon combustion and chromium carbide synthesis. *Khimicheskaya fizika*. 2001;20(11):34–37. (In Russ.).
39. Горшков В.А., Комратов Г.Н., Юхвид В.И. Получение литого высшего карбида хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Порошковая металлургия*. 1992;(11):57–60.
Gorshkov V.A., Komratov G.N., Yuxhvid V.I. Production of cast higher chromium carbide by self-propagating high-temperature synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1992;(11):57–60. (In Russ.).
40. Росин И.В., Томина Л.Д. *Общая и неорганическая химия. Современный курс*. Москва: Юрайт; 2012:1338.
41. Cintho O.M., Favilla E.A.P., Capocchi J.D.T. Mechanical-thermal synthesis of chromium carbides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;439(1-2):189–195.
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.102>
42. Ko S.-K., Won C.-W., Shon I.-J. Synthesis of Cr₃C₂ by SHS process. *Scripta Materialia*. 1997;31(6):889–895.
[http://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00181-4](http://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00181-4)
43. Mahajan M., Rajpoot S., Randey O.P. In-situ synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanopowders by chemical-reduction route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;50:113–119.
<http://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2014.12.010>
44. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Баранов С.В. Взаимодействие тугоплавких оксидов металлов с углеродом. *Успехи химии*. 1988;LVII(9):1419–1439.
Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N., Baranov S.V. Interaction of refractory metal oxides with carbon. *Uspekhi khimii*. 1988;LVII(9):1419–1439. (In Russ.).
45. Попов А.А., Острик П.Н., Гасик М.И. Термодинамика восстановления и карбидообразования в системе Cr–C–O. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1986; 29(10):1–3.
Popov A.A., Ostriak P.N., Gasik M.I. Thermodynamics of reduction and formation of carbide in the Cr–C–O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1986;29(10):1–3. (In Russ.).
46. Голодов С.М., Колчанов В.А., Тарабрин Г.К., Сорин С.Б. Исследование взаимодействия окиси хрома с углеродом. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1984;27(5):6–9.
Golodov S.M., Kolchanov V.A., Tarabrin G.K., Sorin S.B. Study of the interaction of chromium oxide with carbon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984;27(5):6–9. (In Russ.).
47. Власова В.М., Каказей Н.Г., Минаков В.Н., Сергеев В.П., Синельникова В.С., Харламов А.И., Хорпяков О.Т. Карбидообразование в системах оксид хрома – углерод-содержащий компонент. *Неорганические материалы*. 1988;24(12):1998–2003.

- Vlasova V.M., Kakazei N.G., Minakov V.N., Sergeev V.P., Sinel'nikova V.S., Kharlamov A.I., Khorpyakov O.T. Carbide formation in chromium oxide – carbon-containing component systems. *Neorganicheskie materialy*. 1988;24(12): 1998–2003. (In Russ.).
48. Gruner W., Stolle S., Wetzig K. Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W and Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000;18(2-3):137–145. [http://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00013-5](http://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00013-5)
49. Berger L.-M., Stolle S., Gruner W., Wetzig K. Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro and lab-scale methods. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2001;19(2):109–121. [http://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00003-8](http://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00003-8)
50. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. Москва: ЛКИ. 2008:480.
51. Водопьянов А.Г., Серебрякова А.В., Кожевников Г.И. О механизме взаимодействия окиси хрома с углеродом. *Металлы*. 1979;(5):11–15.
Vodop'yanov A.G., Serebryakova A.V., Kozhevnikov G.I. On the mechanism of interaction of chromium oxide with carbon. *Metally*. 1979;(5):11–15. (In Russ.).
52. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.И. Диссоциация окиси хрома в присутствии углерода. *Металлы*. 1979;(6):58–62.
Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N. Dissociation of chromium oxide in the presence of carbon. *Metally*. 1979;(6): 58–62. (In Russ.).
53. Косолапова Т.Я., Самсонов Г.В. Приготовление высшего карбида хрома. *Журнал прикладной химии*. 1959;XXXII(1):55–60.
Kosolapova T.Ya., Samsonov G.V. Preparation of higher chromium carbide. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1959;XXXII(1): 55–60. (In Russ.).
54. Zhao Z., Zheng H., Zhang S., Song W., Mao S., Chen Y. Effect of reaction time on phase composition and microstructure of chromium carbide nanopowders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;41: 558–562. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.07.007>
55. Eick B.M., Youngblood J.P. Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics. *Journal of Materials Science*. 2009;44:1159–1171. <http://doi.org/10.1007/s10853-009-3249-6>
56. Zhao Z., Zheng H., Wang Y., Mao S., Niu J., Chen Y., Shang M. Synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanopowders by the carbonization of the precursors. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011;29(5):614–617. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.04.007>
57. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Ухина А.В., Соколов В.В., Пичугин А.Ю., Крутская Т.М., Нещкина О.В., Самойленко В.В. Синтез высокодисперсного порошка высшего карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014;(3):3–8. <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-3-8>
- Krutskiy Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Ukhina A.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Samoilenko V.V. Synthesis of high-dispersion higher chromium carbide powder using nanofibre carbon. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2014;(3):3–8. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-3-3-8>
58. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Кузьмин Р.И., Максимовский Е.А., Веселов С.В. Использование углеродного материала с развитой поверхностью для синтеза высшего карбида хрома. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(2):115–122. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-2-115-122>
- Krutskiy Yu.L., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Maksimovskii E.A., Veselov S.V. Use of carbon material with developed surface for the synthesis of higher chromium carbide. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(2):115–122. (In Russ.). <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-2-115-122>
59. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.L., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*. 1999;37(8): 1239–1246. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0)
60. Preiss H., Schultze D., Szulzewsky K. Carbothermal synthesis of vanadium and chromium carbides from solution-derived precursors. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(2):187–194. [http://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00191-5](http://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00191-5)
61. Zhao Z., Zheng H., Liu S., Shen J., Song W., Chen J. Low temperature synthesis of chromium carbide (Cr₃C₂) nanopowders by a novel precursor method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015;48:46–50. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.026>
62. Khoshandam B., Kumar R.V. Producing chromium carbide using reduction of chromium oxide with methane. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006;52(3): 1094–1102. <http://doi.org/10.1002/aic.10712>
63. Wang S.-H., Lin H.-T., Nayak P.K., Chang C.-Y., Huang J.-L. Carbothermal reduction process for synthesis of nanosized chromium carbide via metal-organic vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2010;518(24):7360–7365. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.001>
64. Ostrovski O., Guangqing Z. Reduction and carburization of metal oxides by methane-containing gas. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2006;52(1):300–310. <http://doi.org/10.1002/aic.10628>
65. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Zadeh H.M., Nemati V. Synthesis of chromium carbide by reduction of chromium oxide with methane. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010;28(3):412–415. <http://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2010.01.001>
66. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Крущенко Г.Г., Галевский Г.В., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Т. 12. Низкотемпературная плазма. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН; 1995:344.
67. Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А. Окисление ультрадисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома. *Порошковая металлургия*. 1983;(2):47–50.
Krutskiy Yu.L., Galevskii G.V., Kornilov A.A. Oxidation of ultra-dispersed powders of boron, vanadium and chromium carbides. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1983;(2):47–50. (In Russ.).
68. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Асташов А.Г. Получение нанопорошков и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;(3):7–14.

- Isaeva N.V., Blagoveshchenskii Yu.V., Blagoveshchenskaya N.V., Mel'nik Y.I., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G. Production of nanopowders and carbide mixtures using low-temperature plasma. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2013;(3):7–14. (In Russ.).
69. Ноздрин И.В., Ширяева Л.С., Руднева В.В. Плазменный синтез и химико-физическая аттестация нанокарбида хрома. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2012; 55(12): 3–8.
Nozdrin I.V., Shiryayeva L.S., Rudneva V.V. Plasma synthesis and physical and chemical certification of nanochromium carbide. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012;55(12):3–8. (In Russ.).
70. Науменко В.Я. Получение карбидов переходных металлов IV–V групп в областях их гомогенности. *Порошковая металлургия*. 1970;(10):20–22.
Naumenko V.Ya. Production of transition metal carbides of groups IV–V in their homogeneity areas. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1970;10:20–22. (In Russ.).
71. Won H.I., Nersisyan H., Won C.W., Lee H.H. Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process. *Journal of Materials Science*. 2011;46:6000–6006. <http://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
72. Li J., Fu Z.Y., Wang W.M., Wang H., Lee S.H., Niihara K. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis. *Ceramics International*. 2010;36(5):1681–1686. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.013>
73. Davoodi D., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Emami A.H., Salanshour S. A low temperature mechanochemical synthesis of nanostructured ZrC powder by a magnesiothermic reaction. *Ceramics International*. 2015;41(7):8397–8401. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.034>
74. Zhou L., Yang L., Shao L., Chen B., Meng F., Qian Y., Hu L. General fabrication of boride, carbide and nitride nanocrystals via a metal-hydrolysis-assisted process. *Inorganic Chemistry*. 2017;56(5):2440–2447. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02501>
75. Mandavi M., Ramazani M., Darvishi Z. Investigation of template effect on zirconium carbide synthesis process in carbothermal method at low temperature condition. *Advanced Powder Technology*. 2016;27(4):1547–1551. <http://doi.org/10.1016/j.apt.2016.05.016>
76. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом*. Москва: Металлургия; 1976:360.
77. Stolle S., Gruner W., Pitschke W., Berger L.-M., Wetzig K. Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2000;18(1):61–72. [http://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00018-4](http://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00018-4)
78. Sondhi A., Morandi C., Reidy R.F., Scharf T.W. Theoretical and experimental investigations on the mechanism of carbothermal reduction of zirconia. *Ceramics International*. 2013;39(4):4489–4497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.043>
79. Моисеев Г.К., Попов С.К., Овчинников Л.А., Ватолин Н.А. Образование карбидов титана и циркония при взаимодействии их оксидов с углеродом в низкотемпературной плазме. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1982;18(9):1521–1524.
Moiseev G.K., Popov S.K., Ovchinnikov L.A., Vatinin N.A. Formation of titanium and zirconium carbides when their oxides interact with carbon in low-temperature plasma. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1982;18(9):1521–1524. (In Russ.).
80. Шумилова Р.Г., Косолапова Т.Я. Получение карбида циркония в полупромышленном масштабе. *Порошковая металлургия*. 1968;(4):86–89.
Shumilova R.G., Kosolapova T.Ya. Production of zirconium carbide on a semi-industrial scale. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1968;(4):86–89. (In Russ.).
81. Seo M., Kang S., Kim Y., Ryu S.-S. Preparation of highly dispersed ultra-fine ZrC by combination of carbothermal reduction of ball-milled ZrO₂ and C mixture and bead milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;41:345–350. <http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.007>
82. Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Баннов А.Г., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Крутская Т.М., Нецкина О.В., Кузнецова В.В. Синтез высокодисперсного порошка карбида циркония с использованием нановолокнистого углерода. *Научный вестник НГТУ*. 2015;60(3):192–205. <http://doi.org/10.17212/1814-1196-2015-3-192-205>
- Krutskii Yu.L., Dyukova K.D., Bannov A.G., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Kuznetsova V.V. Synthesis of fine zirconium carbide powder with carbon nanofibers. *Analysis and Data Processing Systems*. 2015;60(3):192–205. (In Russ.). <http://doi.org/10.17212/1814-1196-2015-3-192-205>
83. Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Popov M.V., Netskina O.V., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S., Chushenkov V.I., Smirnov A.I., Felof'yanova A.V., Aparnev A.I. Synthesis of highly dispersed zirconium carbide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018;91(3):428–435. <http://doi.org/10.1134/S107042721803014X>
84. Leconte Y., Maskrot H., Combemale L., Herlin-Boime N., Reynaud C. Application of the laser pyrolysis to the synthesis of SiC, TiC and ZrC pre-ceramics nanopowders. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007;79(1-2):465–470. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.009>
85. Combemale L., Leconte Y., Portier X., Herlin-Boime N., Reynaud C. Synthesis of nanosized zirconium carbide by laser pyrolysis route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;483(1-2):468–472. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.159>
86. Sacks M.D., Wang C.-A., Yang Z., Jain A. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. *Journal of Materials Science*. 2004;39:6057–6066. <http://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041702.76858.A7>
87. Dolle M., Gosset D., Bogicevic C., Carolak F., Simeone D., Baldinozzi G. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27(4):2061–2067. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2006.06.005>
88. Yan Y., Huang Z., Liu X., Jiang D. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007;44:81–85. <http://doi.org/10.1007/s10971-007-1595-x>

89. Tao X.Y., Qiu W.F., Li H., Zhao T. One pot synthesis of a soluble polymer for zirconium carbide. *Chinese Chemical Letters*. 2010;21(5):620–623. <http://doi.org/10.1016/j.ccllet.2010.01.002>
90. Zhao D., Hu H., Zhang C., Zhang Y., Wang J. A simple way to prepare precursors for zirconium carbide. *Journal of Materials Science*. 2010;45:6401–6405. <http://doi.org/10.1007/s10853-010-4722-y>
91. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Zhang D. Carbothermal synthesis of submicrometer zirconium carbide from polyzirconoxane and phenolic resin by the facile one-pot reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(11):3366–3369. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05456.x>
92. Ang C., Williams T., Seeber A., Wang H., Cheng Y.-B. Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel route: Features of nanoparticle oxide carbon reactions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(4):1099–1106. <http://doi.org/10.1111/jace.12260>
93. Yan C., Liu R., Cao Y., Zhang C., Chang D. Synthesis of zirconium carbide powders using chitosan as carbon source. *Ceramics International*. 2013;39(3):3409–3412. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.032>
94. Chu A., Qin M., Rafi-ud-din, Zhang L., Lu H., Jia B., Qu X. Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;36:204–210. <http://doi.org/10.1016/j.IJRMHM.2012.08.016>
95. Xie J., Fu Z., Wang Y., Lee S.W., Niihara K. Synthesis of nanosized zirconium carbide powders by a combination method of sol-gel and pulse current heating. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(1):13e.1–13e.7. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.003>
96. Wu H., Zhang W., Zhang J. Pyrolysis synthesis and microstructure of zirconium carbide from new preceramic polymers. *Ceramics International*. 2014;40(4):5967–5972. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.044>
97. Dai L., Wang H., Zhou H., Yu Y., Zhu J., Li Y., Wang L. Direct electrochemical synthesis of zirconium carbide from zirconia. *Ceramics International*. 2015;41(3):4182–4188. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.101>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Юрий Леонидович Крутский, к.т.н, доцент кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: krutskii@yandex.ru

Татьяна Сергеевна Гудыма, аспирант кафедры химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Татьяна Михайловна Крутская, к.х.н., доцент кафедры физики и химии, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет

ORCID: 0000-0001-8003-4523

E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Андрей Олегович Семенов, старший преподаватель отделения ядерного топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ORCID: 0000-0002-0172-3732

E-mail: semenov_ao@tpu.ru

Алексей Владимирович Уткин, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химического материаловедения, Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-2709-322X

E-mail: utkin@solid.nsc.ru

Yurii L. Krutskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0003-2524-4143

E-mail: krutskii@yandex.ru

Tat'yana S. Gudyma, Postgraduate of the Chair “Chemistry and Chemical Technology”, Novosibirsk State Technical University

ORCID: 0000-0002-4724-3371

E-mail: gudymatan@mail.ru

Tat'yana M. Krutskaya, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Prof. of the Chair of Physics and Chemistry, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering

ORCID: 0000-0001-8003-4523

E-mail: t.krutskaya@mail.ru

Andrei O. Semenov, Senior Lecturer of Division of Nuclear Fuel Cycle of School of Nuclear Science and Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University

ORCID: 0000-0002-0172-3732

E-mail: semenov_ao@tpu.ru

Aleksei V. Utkin, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Chemical Materials Science, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-2709-322X

E-mail: utkin@solid.nsc.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Ю. Л. Крутский – составление текста статьи.

Т. С. Гудыма – работа с текстом статьи.

Т. М. Крутская – поиск статей в системе SciFinder.

А. О. Семенов – поиск статей в системе SciFinder.

А. В. Уткин – работа над текстом статьи.

Yu. L. Krutskii – writing the text.

T. S. Gudyma – writing the text.

T. M. Krutskaya – search for literary data in the SciFinder system.

A. O. Semenov – search for literary data in the SciFinder system.

A. V. Utkin – writing the text.

Поступила в редакцию 24.02.2022

После доработки 10.06.2022

Принята к публикации 15.03.2023

Received 24.02.2022

Revised 10.06.2022

Accepted 15.03.2023



УДК 669.71

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-459-470



Оригинальная статья

Original article

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ ИЗ ОКСИДОВ КОНЦЕНТРАТОВ И ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Н. Ф. Якушевич, Е. В. Протопопов , М. В. Темлянцев, И. В. Строкина

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

 protopopov@sibsiu.ru

Аннотация. Рассматриваются теоретические вопросы восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и цинксодержащих металлургических отходов (пыли и шламы металлургических печей). Показана возможность параллельного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов с образованием твердых металлических растворов Fe–Zn, содержащих до 46 % цинка (по массе), расплавов и парогазовой фазы CO–CO₂–Zn, равновесный состав которой определяется температурой и содержанием цинка в твердых растворах и расплавах. Определены активности и упругости пара цинка в твердых растворах и расплавах системы Fe–Zn и активности компонентов в шлаковых расплавах системы ZnO–SiO₂. Термодинамическая оценка показывает, что при отсутствии твердого углерода восстановление цинка из оксида оксидом углерода CO возможно при температурах выше 1320 °С, а восстановление железом возможно в интервале температур 1320 – 1500 °С. При восстановлении из шлаковых расплавов при пониженных значениях активностей оксидов цинка и железа и повышенных температурах восстановление цинка осуществляется более эффективно, чем восстановление железа. В присутствии твердого углерода во всех диапазонах температур (выше 620 °С) и концентраций оксидов цинка ZnO и железа FeO при значениях $a_{\text{ZnO}} > 0$, $a_{\text{FeO}} > 0,4$ восстановление железа проходит более эффективно ($\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} < \Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ}$). При совместном восстановлении железа и цинка первичным продуктом восстановления является твердое железо. Термодинамически возможно внедрение атомов цинка в твердый раствор α -железа практически не реализуется из-за высокой упругости пара цинка уже при небольших его концентрациях в наружных слоях на поверхностях кристаллических зародышей α -железа, что обуславливает возможность достаточно глубокой степени восстановления и возгонки цинка при углеродотермическом восстановлении его из концентратов и отходов металлургических производств.

Ключевые слова: цинк, металлургические цинксодержащие отходы, диаграммы состояния систем Fe–Zn, Fe–Zn–O–C, ZnO–SiO₂, активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn, активности компонентов в шлаковых расплавах, упругость пара цинка над твердыми растворами и расплавами Fe–Zn

Для цитирования: Якушевич Н.Ф., Протопопов Е.В., Темлянцев М.В., Строкина И.В. Термодинамическая оценка условий совместного восстановления цинка и железа углеродом из оксидов концентратов и отходов металлургических производств. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2023;66(4):459–470. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-459-470>

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF CONDITIONS FOR CO-REDUCTION OF ZINC AND IRON BY CARBON FROM OXIDES OF CONCENTRATES AND WASTE FROM METALLURGICAL ENTERPRISES

N. F. Yakushevich, E. V. Protopopov , M. V. Temlyantsev, I. V. Strokina

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

 protopopov@sibsiu.ru

Abstract. The paper considers theoretical issues of reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and zinc-containing metallurgical waste (dust and sludge of metallurgical furnaces). The described parallel reduction of zinc and iron by carbon from oxides undergoes with the formation

of solid metal solution of Fe–Zn containing up to 46 wt. % of zinc, melts and the vapor–gas phase of CO–CO₂–Zn, the equilibrium composition of which is determined by the temperature and zinc content in solid solutions and melts. The authors determined the activity and elasticity of zinc vapor in solid solutions and melts of the Fe–Zn system and the activity of components in slag melts of the ZnO–SiO₂ system. Thermodynamic assessment showed that in the absence of solid carbon, the reduction of zinc from oxide by carbon monoxide is possible at temperatures above 1320 °C, and reduction by iron is possible in the temperature range of 1320–1500 °C. During reduction from slag melts at reduced activity values of zinc and iron oxides and elevated temperatures, reduction of zinc is carried out more efficiently than reduction of iron. In the presence of solid carbon in all temperature ranges (above 620 °C) and concentrations of zinc and iron monoxides at values $a_{\text{ZnO}} > 0$, $a_{\text{FeO}} > 0.4$, reduction of iron undergoes more efficiently ($\Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} < \Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ}$). In the case of co-reduction of iron and zinc, the primary reduction product is solid iron. Thermodynamically, the possible introduction of zinc atoms into a solid solution of α -Fe is practically not realized due to the high elasticity of zinc vapor even at low concentrations in the outer layers on the surfaces of crystalline nuclei of α -Fe, which causes the possibility of a sufficiently deep degree of reduction and sublimation of zinc during its carbon-thermal reduction from concentrates and waste from metallurgical enterprises.

Keywords: zinc, metallurgical zinc – containing wastes, state diagrams of Fe–Zn, Fe–Zn–O–C, ZnO–SiO₂ systems, zinc activity in solid solutions and Fe–Zn melts, component activity in slag melts, zinc vapor elasticity over solid solutions and melts of Fe–Zn

For citation: Yakushevich N.F., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V., Strokina I.V. Thermodynamic assessment of conditions for co-reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and waste from metallurgical enterprises. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):459–470. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-459-470>

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление цинка углеродом из концентратов или отходов металлургических производств (пыли, шламы) является основной промежуточной стадией в технологиях получения цинка и цинкита (ZnO). Известны многочисленные технологические варианты, осуществляемые при температурах 1100–1290 °C: термическая обработка в барабанных печах (вельц-процесс), в многоподовых шахтных печах (PRIMUS процесс), в кольцевых печах (DRIVIRON процесс) и др. Эти технологии позволяют, как правило, «отогнать» цинк, получающийся в процессе восстановления в парообразном состоянии, с последующим улавливанием парообразного цинка в конденсационных аппаратах или оксида цинка в виде пылеобразного концентрата, содержащего до 65 % (здесь и далее по массе) (вращающиеся печи) или до 96 % (многоподовые печи) оксида цинка, пригодного для получения электролитического металлического цинка, красок, резины и др. [1–3].

Оставшийся после отгонки цинка продукт, чаще всего в виде шлаков, содержащих до 30 % железа, или металлизированных окатышей, в которых содержится до 50 % (PRIMUS процесс) или до 96 % (DRIVIRON процесс) восстановленного металлического железа, используется в качестве сырьевых компонентов при выплавке чугуна, стали, ферросплавов [2].

Несмотря на необходимость теоретического обоснования многочисленных технологических вариантов, параметры большинства используемых режимов основаны на результатах кинетических исследований реакций взаимодействия оксидов железа и цинка с углеродом и практического выбора корректных параметров и конструкций используемых агрегатов.

Практически отсутствует комплексный термодинамический анализ совместного восстановления оксидов железа и цинка с учетом образования твердых растворов и расплавов Fe–Zn, химических соединений ZnO·Fe₂O₃ (феррит цинка), (Mn, Zn)Fe₂O₄ (франкли-

нит), растворов ZnO·Fe₂O₃–2ZnO·5Fe₂O₃; отсутствует информация по активностям компонентов в твердых растворах Fe–Zn, металлических и шлаковых расплавах, составам парогазовой фазы над растворами и расплавами. Упрощенные схемы многопараметрического механизма физико-химических взаимодействий, протекающих в системе Fe–Zn–C–O, не дают возможности правильного выбора параметров технологического режима конкретного процесса.

В настоящей работе сделана термодинамическая оценка условий совместного восстановления углеродом цинка и железа из оксидов, содержащихся в отходах металлургического производства (пыли и шламы, образующиеся при плавке чугуна и стали в электродуговых сталеплавильных печах и конвертерах).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Примерный состав цинксодержащих материалов, используемых в углеродотермических восстановительных процессах, приведен в таблице [1; 2; 4; 5].

В работе [6] показано, что цинкит (ZnO) и гематит (Fe₂O₃) образуют соединение феррит цинка (ZnO·Fe₂O₃), или в присутствии оксида марганца MnO – франклинит (Zn, Mn)Fe₂O₄, устойчивые в интервале температур 700–1100 °C. Эти соединения при избытке Fe₂O₃ образуют твердые растворы гематит – феррит (или франклинит), вплоть до стехиометрического соотношения 2ZnO + 5Fe₂O₃, сохраняющие до 1100 °C шпинелидную структуру в чистом виде. При соотношении Fe₂O₃:ZnO более 2,5 в спеченных продуктах присутствует магнетит (Fe₃O₄), при Fe₂O₃:ZnO менее 1,0 – присутствует цинкит.

В пылях дуговых сталеплавильных печей, содержащих 50–60 % Fe₂O₃, 0,5–4,0 % MnO и примерно 10–25 % ZnO [1; 2] (соотношение Fe₂O₃:(ZnO + MnO) > 3), всегда присутствуют франклинит и магнетит (FeO и ZnO, как правило, отсутствуют).

Совместное восстановление железа и цинка из пылевых отходов осуществляется по сложной многоступенчатой схеме. На первом этапе в восстановительной

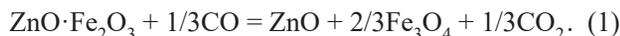
Состав цинксодержащих материалов

Composition of zinc-containing materials

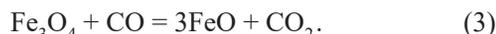
Материал	Содержание, % (по массе)													Источ- ник	
	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	C	Mn	Pb	Na ₂ O	K ₂ O	S	Cl		F
Концентраты	45 – 55	5 – 15	1,0 – 5,5	0,3 – 1,2	0,2 – 0,7	1,2 – 2,7	–	–	–	–	–	28 – 32	–	–	[1]
Пыль ЭДП (15 – 20 кг/т стали)	18,2	30,5	4,6	7,0	2,0	1,0	2,1	2,0 – 4,0	–	1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	0,45	–	до 5,8	[2]
Клинкер (шлак вельцевания)	1,2	30,5	28,2	7,3	2,1	1,9	1,0	–	3,0 – 5,0	–	–	0,4	–	–	[4]
Пыль ЭДП	12,35	44,77	3,9	7,02	9,21	0,38	10,8	2 – 4	–	2,94	1,0	0,4	1 – 2	0,1 – 0,4	A*
Концентраты	45 – 55	5 – 15	1 – 5,5	0,3 – 1,2	0,2 – 0,7	1,2 – 2,7	–	–	–	–	–	28 – 32	–	–	[1]
Пыль конвертерная	5,95	34,27	3,13	15,68	7,72	1,37	10,80	0,94	–	1,66	2,48	0,25	–	–	A*
Цинковые пеки	18 – 21	13 – 30	24 – 29	2 – 5	–	–	–	–	1,5 – 5	–	–	–	4 – 8	–	[2]
Шламы конвертерные	8 – 17	3,7	5 – 10	10 – 18	–	–	–	–	0,2 – 0,3	–	–	–	1 – 3	–	[2]
Доменный шлак ЗСМК	6 – 10	28 – 35	4 – 8	3,0 – 5,9	1,7 – 2,0	1,6 – 4,0	18 – 34	–	–	1,0 – 1,6	0,10 – 0,15	2,4 – 3,3	–	–	[5]
Продукт пиролиза резиновых покрышек	8,24	5,55	12,38	1,93	0,48	1,69	56,81	0,12	–	1,63	0,44	4,20	–	–	A*

Пр и м е ч а н и е. А* – по результатам анализов проб АО «ЕВРАЗ».

атмосфере феррит цинка легко разлагается по реакции

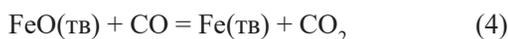


На втором этапе присутствующие в цинксодержащих материалах высшие оксиды железа и образовавшийся в процессе разложения феррита магнетит восстанавливаются газообразным оксидом углерода CO по реакциям:



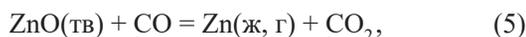
Уже при 550 °C реакция (3) реализуется при содержании оксида углерода CO в газовой фазе (состоящей из CO и CO₂) примерно 50 %; при 640 °C равновесное значение P_{CO} составляет примерно 0,4; при более высоких температурах реакция (3) может протекать при низких концентрациях оксида углерода CO: при 1000 °C P_{CO} ≈ 0,2 ат; при 1200 °C P_{CO} ≈ 0,1 ат [7].

На третьем этапе восстановление железа из вюстита оксидом углерода CO по реакции



осуществляется при более высоких концентрациях оксида углерода CO в газовой фазе (при 700 °C P_{CO} ≥ 0,6 ат, CO:CO₂ ≈ 1,5; при 400 °C P_{CO} ≥ 0,68 ат, CO:CO₂ ≈ 2; при 1300 °C P_{CO} ≥ 0,76 ат, CO:CO₂ ≈ 2,7 [8]).

Аналогично осуществляется восстановление цинка из оксида по реакции



однако этот процесс осложняется интенсивным испарением цинка, образованием твердых растворов α-Fe–Zn и расплавов Fe–Zn.

В присутствии твердого углерода или при возможности его образования при разложении оксида углерода CO восстановление оксидов на всех этапах может осуществляться при непосредственном контактом взаимодействии оксидов с твердым углеродом (прямое восстановление). Термодинамически такой процесс более выгоден, однако для его эффективного осуществления необходимо тонкое измельчение и хорошее смешение реагентов с целью получения максимальной поверхности взаимодействия реагентов. Состав равновесной газовой фазы в этом случае лимитируется равновесием реакции Будуара



Для практической реализации технологий углеродотермического восстановления наиболее важно определение параметров фазово-химических взаимодействий,

протекающих на третьем – заключительном – этапе процесса.

В качестве исходных данных для термодинамического анализа приняты: один из новейших вариантов диаграммы состояния системы железо – цинк [9], значительно отличающийся от приведенных ранее в справочной литературе (рис. 1 работы [10]); диаграмма фазово-химических равновесий системы Fe–C–O (рис. 4 работы [11]); справочные данные по термодинамическим свойствам оксидов железа, цинка, углерода [12 – 14].

В соответствии с диаграммой состояния сплавов Fe–Zn [9] цинк плавится при температуре 419,6 °C (эвтектика, содержащая менее 0,1 % Fe – при 419,4 °C), при повышении температуры до 531 °C растворимость железа в цинковом расплаве увеличивается (примерно до 2,5 %), при превышении равновесных значений концентраций железа из расплава выделяется твердый раствор – фаза ζ (Zn ≈ 94 ÷ 97 %), которая до 531 °C находится в равновесии с твердым раствором, а при 531 °C разлагается по перитектической реакции с выделением фазы δ₁ (твердый раствор Zn ≈ 88 ÷ 92 %), которая до 550 °C сосуществует с фазой «Γ₁» (81 – 86 % Zn), разлагающейся при 550 °C с образованием фазы «Γ», сосуществующей до 667 °C с фазами δ- и α-железа,

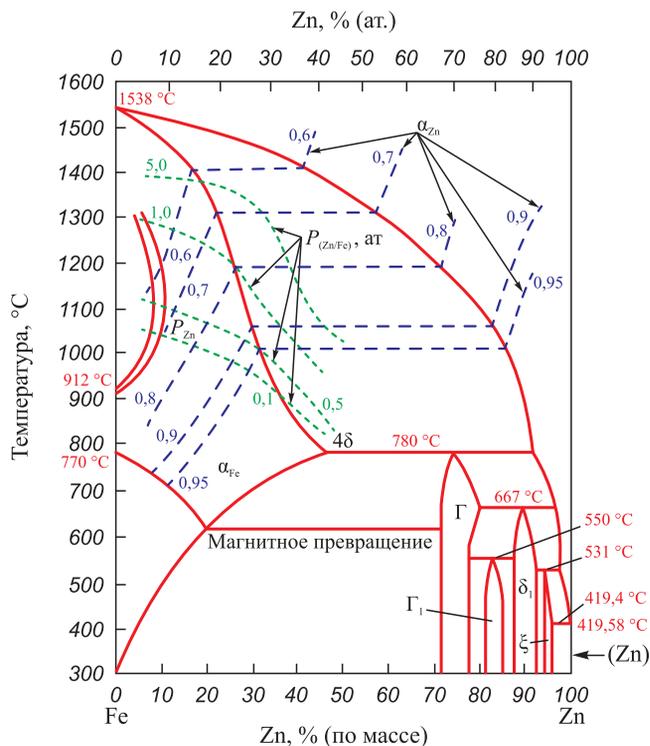


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–Zn:
 --- активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn;
 — P_{Zn} – упругость пара цинка над твердыми растворами Fe–Zn;
 --- α_{Zn} – твердые растворы Fe–Zn

Fig. 1. State diagram of the Fe–Zn system:
 --- zinc activity in solid solutions and Fe–Zn melts;
 — P_{Zn} – elasticity of zinc vapor over Fe–Zn solid solutions;
 --- α_{Zn} – Fe – Zn solid solutions

а в интервале температур 667–780 °С с α-ферритом и жидким расплавом, содержащим, соответственно, железа от 2,5 до 8,5 %. При 780 °С фаза «Г» разлагается по перитектической реакции на жидкий расплав, содержащий примерно 8 % железа, и твердый раствор на основе α-феррита с содержанием цинка 46 %. При более низких (300 °С) и более высоких (до 1535 °С) температурах содержание цинка в ферритном растворе уменьшается практически до нулевых значений. Таким образом, область твердых растворов Fe–Zn простирается в интервале концентраций цинка 0–46 % в растворе и температур 0–1535 °С. Еще более широкая (по суммарной концентрации цинка) двухфазная область сосуществования твердых растворов на основе железа, содержащих от 0–46 % Zn, и жидких расплавов Fe–Zn с содержанием цинка от 0 (при 1535 °С) до 92 % (при 780 °С).

Твердые растворы Fe–Zn на основе α-феррита претерпевают магнитное превращение в интервале температур 769 °С (0 % Zn)–623 °С (20 % Zn).

Цинк обладает высокой упругостью пара. Зависимость давления пара цинка над чистым цинком описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Zn}}^{\circ} = -\frac{6171}{T} + 5,423,$$

в соответствии с которым $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,1$ ат при 720 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 1$ ат при 907 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 10$ ат при 1183 °С, $P_{\text{Zn}}^{\circ} = 57$ ат при 1500 °С. Равновесные значения давления пара цинка над твердыми растворами α-Fe–Zn и расплавами изменяются в соответствии с изменением активности цинка в них и температуры $a_{\text{ZnO}} = f(x_{\text{Zn}}, T)$.

Поскольку данные по активностям компонентов в системе Fe–Zn отсутствуют, в качестве прототипа принята система Fe–Cu, в которой также имеется широкая область существования твердых растворов на основе феррита α-Fe–Cu ($\text{Cu} \approx 0 \div 8$ %), граничащая в интервале температур 1094–1484 °С с еще более широкой двухфазной областью: твердый раствор (α-Fe)–расплав ($\text{Cu} = 8_{(1484\text{ }^{\circ}\text{C})} \div 97_{(1094\text{ }^{\circ}\text{C})}$ %) [10]. В расплавах Fe–Cu наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Рауля. При 1550 °С в расплавах Fe–Cu с содержанием меди 0–4 % $\gamma_{\text{Cu}} = 10,1$. При повышении концентрации меди в расплаве активность меди снижается: при $x_{\text{Cu}} = 0,1$ (10 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 5,4$, $a_{\text{Cu}} = 0,56$; при $x_{\text{Cu}} = 0,2$ (18 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 13,8$, $a_{\text{Cu}} = 0,71$; при $x_{\text{Cu}} = 0,4$ (37 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 2,0$, $a_{\text{Cu}} = 0,8$; при $x_{\text{Cu}} = 0,8$ (70 %) – $\gamma_{\text{Cu}} = 1,2$, $a_{\text{Cu}} = 0,89$ [15]. Необходимо иметь в виду, что в гомогенных расплавах с положительными отклонениями от закона Рауля при понижении температуры эти положительные отклонения активностей увеличиваются, а при достижении линий концентрационной зависимости $a_i = f(x_i, T) = \text{const}$ для составов, соответствующих при данной температуре x_i ликвидуса, значения a_i в пределах двухфазной области остаются постоянными вплоть до достижения x_i соли-

дуса. При этом положительные отклонения от закона Рауля еще более увеличиваются. Далее активность компонентов в гомогенном твердом растворе уменьшается по мере уменьшения их концентрации в растворе.

Принятые в соответствии с данными предпосылками значения активностей и коэффициентов активности цинка в твердых растворах и расплавах Fe–Zn представлены на рис. 2.

В расплавах с высоким (более 50 %) содержанием цинка коэффициенты активности цинка мало отличаются от единицы, а активности цинка имеют небольшие положительные отклонения от закона Рауля. В твердых растворах при содержании в растворе цинка 5–25 % и температурах 1000–1400 °С активности цинка составляют 0,5–0,9, а коэффициенты активности – $\gamma_{\text{Zn}} = 5 \div 9$, то есть наблюдаются большие положительные отклонения от закона Рауля.

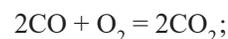
Соответственно, упругость пара цинка даже над твердыми растворами (α-Fe, Zn), содержащими относительно небольшое количество цинка (5–10 %), оказывается значительной. Равновесные значения активностей цинка в твердых растворах и расплавах и упругости пара цинка над твердыми растворами нанесены на диаграмму состояния системы Fe–Zn (рис. 1). Из приведенных данных следует, что при содержании цинка в твердом растворе α-железа 5–10 % упругость пара цинка при $t \approx 1050$ °С достигает 0,5 ат, а при 1300 °С – более 1 ат. При увеличении концентрации цинка в твердом растворе упругость пара цинка повышается, например, при $t \approx 1050$ °С достигает 0,1 ат и до 0,5 ат при содержании 5 и 20 % цинка соответственно.

Результаты термодинамического анализа процессов восстановления железа и цинка из оксидов представлены на рис. 3 в виде зависимостей функций $\Delta G^{\circ} = f(T)$, приведенных к 1 моллю кислорода в исходной газовой фазе для реакций образования оксидов и соответствующему этому соотношению количеству молей исходного оксида для реакций восстановления.

Восстановление железа из вюстита оксидом углерода CO по реакции (4)



в отсутствие твердого углерода начинается при 580 °С (точка F на рис. 3 – пересечение линий $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакций (6) и (7)):



Для реакции (4) при $t = 580$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = 0$ (точка F), $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} = 1$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-25}$ ат; при $t = 1200$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = -25$ кДж; при $t = 1500$ °С $\Delta G_{(4)}^{\circ} = -55$ кДж.

Восстановление цинка из цинкита оксидом углерода CO по реакции (5)

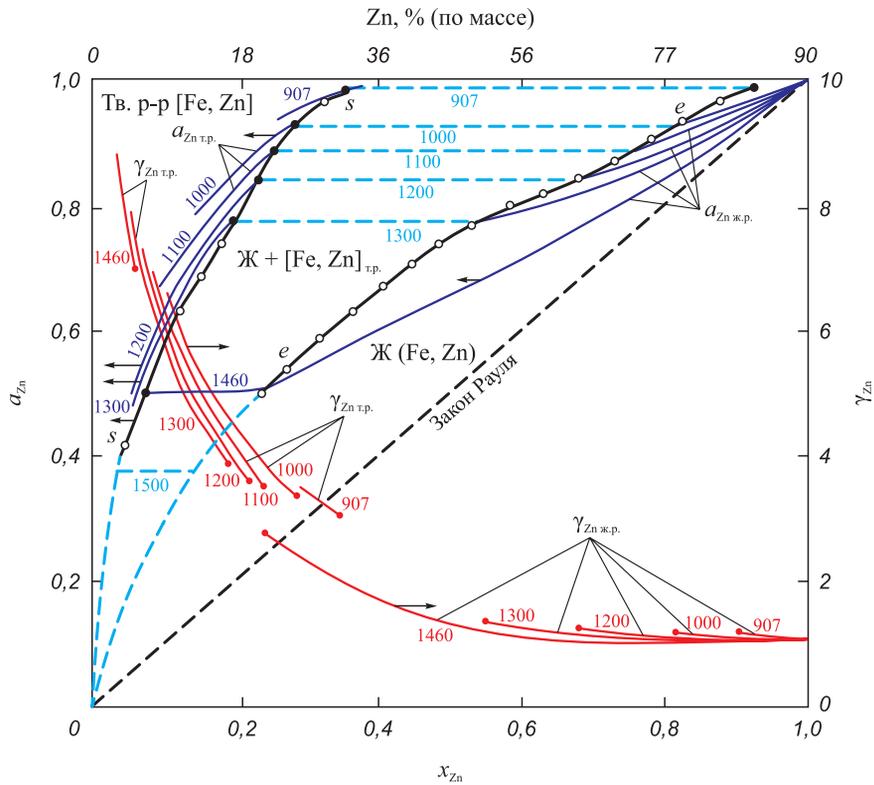


Рис. 2. Зависимость активности и коэффициента активности цинка от состава и температуры

Fig. 2. Dependence of zinc activity and activity coefficient on composition and temperature

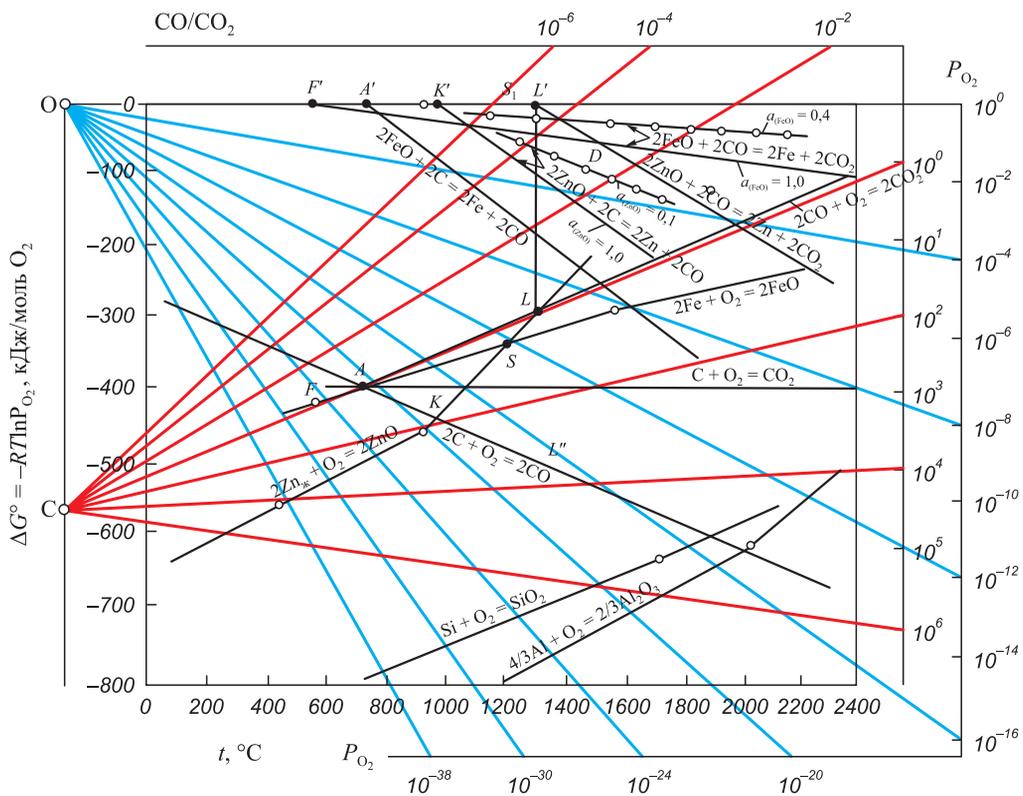
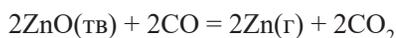


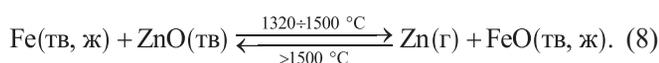
Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса и равновесных составов газовой фазы ($\text{CO}:\text{CO}_2$; P_{O_2}) от температуры для реакций образования оксидов и для реакций восстановления железа и цинка углеродом и оксидом CO

Fig. 3. Dependence of Gibbs energy and equilibrium compositions of the gas phase ($\text{CO}:\text{CO}_2$; P_{O_2}) on temperature for reactions of oxides formation and for reactions of reduction of iron and zinc by carbon and CO oxide



начинается при более высоких температурах. Для точки L' на рис. 3 $t_{\text{нач}} \approx 1320^\circ\text{C}$, $\Delta G_{(5)}^\circ = 0$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-10}$ ат; при $t = 1500^\circ\text{C}$ $\Delta G_{(5)}^\circ = -55$ кДж. При $t = 1500^\circ\text{C}$ линии $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (4) и (5) пересекаются при $\Delta G_{(4)}^\circ = \Delta G_{(5)}^\circ = -55$ кДж (точка D на рис. 3).

При температурах менее 1500°C $\Delta G_{(4)}^\circ < \Delta G_{(5)}^\circ$, при $t > 1500^\circ\text{C}$ $\Delta G_{(5)}^\circ < \Delta G_{(4)}^\circ$. Можно полагать, что в интервале температур $1320 - 1500^\circ\text{C}$ в условиях восстановительной атмосферы, необходимой для получения металлического железа по реакции (1) – ($P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} > 1$, $P_{\text{O}_2} < 10^{-8}$ ат), восстановленное железо может служить восстановителем цинка из цинкита, при более высоких температурах пары цинка могут восстанавливать железо из вюстита:



Таким образом, восстановление цинка из цинкита оксидом углерода CO возможно лишь при температурах выше 1320°C (на 400°C выше температуры кипения цинка) с получением цинка только в парообразном состоянии. Фактически реакции (4), (5) и (8) протекают параллельно и восстановленное железо фактически является катализатором для реакции (5). Практическая реализация процесса косвенного восстановления не реальна по причине низких значений ΔG° реакций (4), (5), (8).

Процессы восстановления железа и цинка из оксидов твердым углеродом осуществляются по реакциям (9) и (10):



Начало восстановления для реакции (9) характеризуется на рис. 3 точкой A – пересечением линий $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (6) и (11):



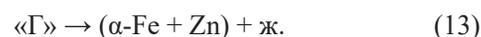
для реакции (10) – точкой K – пересечением линий $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакций (11) и (12):



Параметры точки A : $t_{\text{нач}} \approx 650^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} \approx 1,1$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}$ ат; $\Delta G_{(9)\text{нач}}^\circ = 0$ (точка A'); для точки K : $t_{\text{нач}} \approx 960^\circ\text{C}$ (примерно на 330°C меньше, чем для реакции (5)), $P_{\text{CO}}:P_{\text{CO}_2} \approx 10^2$, $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-19}$ ат; $\Delta G_{(10)\text{нач}}^\circ = 0$ (точка K').

Выше температуры 960°C во всем интервале температур реакция (9) обладает значительным преимуществом по отношению к реакции (10) ($\Delta G_{(9)}^\circ - \Delta G_{(10)}^\circ = -80$ кДж).

При совместном восстановлении железа и цинка присутствие углерода обуславливает возможность образования тройного карбида Fe_3ZnC [12], сосуществующего при температурах менее 780°C с α -железом (при содержании цинка в твердом растворе на основе α -железа менее 46 % и углерода более 4 %) и «Г» фазы с содержанием цинка 71 – 74 %, которая разлагается при температуре 780°C по перитектической реакции (13) с образованием α -железа и жидкой фазы, содержащей примерно 7 % Fe, 89 % Zn, 4 % C:



Присутствие углерода лимитирует процессы восстановления за счет ограничения состава газовой фазы (отношение $\text{CO}:\text{CO}_2$) в соответствии с константой равновесия реакции Будуара (6).

На представленной объемной диаграмме (рис. 4, грань A) показано, что в присутствии твердого углерода температура восстановления железа из вюстита соответствует $t_{\text{нач}} \approx 690^\circ\text{C}$ (при образовании цемента Fe_3C $t_{\text{нач}} \approx 680^\circ\text{C}$) при соотношении в газовой фазе $\text{CO}:\text{CO}_2 \approx 1,5$. При избытке углерода концентрация оксида углерода CO в газовой фазе соответствует равновесной для реакции (6), соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ составляет при 690°C примерно 1,5; при 900°C – примерно 19; при более высоких температурах содержание оксида углерода CO практически 100 % ($\text{CO}:\text{CO}_2 \geq 10^2$) (рис. 4).

Аналогично при восстановлении цинка углеродом по реакции (10) при температуре начала восстановления $t_{\text{нач}} \approx 960^\circ\text{C}$ и выше $\text{CO}:\text{CO}_2 \geq 10^2$.

Следует отметить, что при низких температурах (менее 1200°C) активности железа и углерода незначительно отличаются от их мольных концентраций [14] и их изменение в твердых растворах и расплавах Fe–Zn не влияет существенно на равновесие реакций (9) и (10).

При совместном углеродотермическом восстановлении смеси оксидов цинка и железа первичным продуктом восстановления являются кристаллические зародыши железа, образующиеся по реакциям (1) (в интервале температур $580 - 1535^\circ\text{C}$) и (5) (выше температуры 700°C вплоть до образования железоуглеродистого расплава). Восстановление цинка с переходом его в зародыши железа с образованием твердых растворов на основе α -железа начинается практически одновременно с образованием новой фазы (α -железа), аналогично тому, как это происходит при совместном восстановлении марганца и кремния (в первичных мельчайших каплях металла (MnC_x) присутствует 5 – 8 % кремния [16]); при плавке карбида кальция в первичных каплях металла, образовавшихся в низкотемпературных горизонтах ванны руднотермической печи, обнаруживается также до 8 % кремния в железистом сплаве). Следует иметь в виду, что в сплавах Mn–Si, Fe–Si наблюдаются сильные

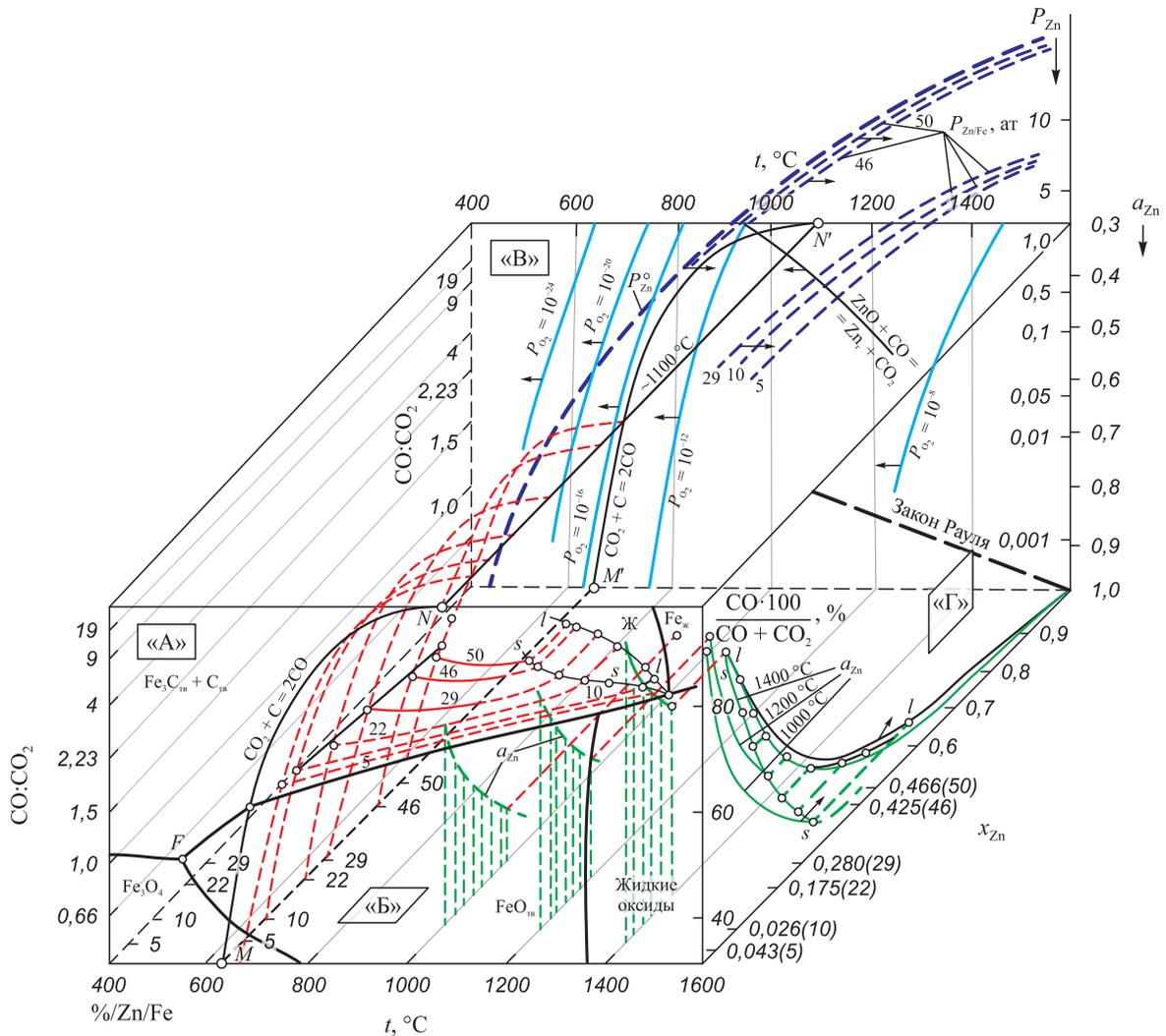


Рис. 4. Физико-химические параметры системы Fe–Zn–O–C (—○— линии ликвидуса (l–l) и солидуса (s–s))

Fig. 4. Physico-chemical parameters of the Fe–Zn–O–C system (—○— lines of liquidus (l–l) and solidus (s–s))

отрицательные отклонения от закона Рауля ($\gamma_{Si} \approx 10^{-3}$), а в сплавах Fe–Zn с низкими концентрациями цинка ($x_{Zn} < 0,2$) – положительные отклонения $\gamma_{Zn[Fe]} = 4 \div 10$ (рис. 2), в связи с чем, учитывая высокую упругость пара цинка и возможность образования легкоплавких пленок расплавов на поверхности зародышей α -железа и интенсивное испарение цинка с их поверхностей, а также кинетические трудности диффузии цинка внутрь твердофазных зародышей, можно полагать, что большая часть цинка переходит в парогазовую фазу, а равновесные состояния твердый металл–шлак–газ практически недостижимы.

Результаты расчета термодинамических параметров системы Fe–Zn–O–C представлены на рис. 4. Показано, что при возможном достижении концентрации цинка в твердом растворе α -Fe – 5 ÷ 10 % Zn при температурах 700 – 800 °C $a_{Zn} = 0,9$, а равновесное давление пара цинка составляет примерно 0,01 ат (рис. 1); в пересыщенных цинком поверхностных пленках $P_{Zn} > 0,1$ ат, а при температурах 1300 – 1200 °C достигает 1 ат.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Возможность совместного восстановления железа и цинка с образованием твердых растворов Fe – Zn в значительной степени зависит от температуры, скорости нагрева, времени изотермической выдержки, растворимости и энергии образования растворов.

Известно, например, что при взаимодействии углерода с кремнеземом фракции менее 100 мкм скорость восстановления увеличивается на 2 – 3 порядка [17].

Можно полагать, что такие факторы, как степень измельчения, смешение, компактирование реагентов (брикетирование, агломерация), значительно (на порядки) увеличивающие поверхности реагирования и обуславливающие увеличение избыточной энергии за счет механоэнергетической активации при дроблении, трении, обработке давлением, также приводят к снижению температуры начала совместного восстановления железа и цинка, резкому увеличению скорости реакций

и возможности образования твердых растворов Fe–Zn с достаточно высокой концентрацией цинка.

Наилучший вариант смешения оксидов железа и цинка обеспечивается при использовании смеси компонентов на молекулярном уровне в химических соединениях (феррит, франклинит) или при высоких температурах в шлаковых расплавах. Показано [1], что цинк из феррита восстанавливается быстрее и при более низкой температуре (~800 °C), чем из чистого цинкита (~1000 °C), при этом даже при температурах 800 – 900 °C цинк в значительной степени возгоняется (при 800 °C $P_{Zn}^{\circ} \approx 0,6$ ат; при 900 °C $P_{Zn}^{\circ} > 0,9$ ат).

Восстановление железа и цинка из шлаковых расплавов оксидом углерода CO зависит от температуры, состава газовой фазы, состава расплава и, соответственно, активности оксида FeO в расплаве, а также физических характеристик расплава (степени гомогенности, вязкости, межфазного поверхностного натяжения шлак–металл и шлак–газ, степени поверхностного взаимодействия, зависящей от количества шлака и газа, степени барботаж и эмульгирования гетерогенного шлака).

При восстановлении железа и цинка из шлаков твердым углеродом большое значение имеют такие физико-химические свойства углеродистого восстановителя, как реакционная способность, пористость, плотность, фракционный состав, смачиваемость металлическим и шлаковым расплавами.

В шлаках системы FeO–SiO₂, насыщенных кремнеземом, активность оксида железа FeO при содержании его в расплаве 0 – 55 % ($x_{FeO} < 0,5$) мало зависит от состава и температуры (при 1350 – 1600 °C $a_{FeO} = 0,36 \div 0,37$ [10; 18]). В присутствии основных оксидов, например, в шлаках системы FeO–SiO₂–(CaO + MgO) при 1600 °C в диапазоне концентраций FeO в пределах 0 – 50 % наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля тем более значительные, чем выше основность шлака $R = CaO:SiO_2$ и чем ниже температура. При 1600 °C в шлаках, насыщенных кремнеземом (SiO₂ = 50 ÷ 60 %), при содержании оксида железа FeO 10, 20, 30 и 40 % a_{FeO} составляет 0,15, 0,29, 0,45 и 0,55. При повышении основности шлака R до 1 значения активности оксида железа увеличиваются примерно в 1,5 раза. Аналогичные соотношения получены в работах [1; 19] при температурах 1250 и 1200 °C для шлаков с содержанием FeO 25 – 60 % основностью 0,33 – 1,0.

Таким образом, из шлаков с $R < 1$ при $a_{FeO} < 1$ восстановление железа оксидом углерода CO протекает более трудно, чем из чистого оксида.

Аналогичный вывод можно сделать относительно реакции (5). Смещение линий равновесных значений $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакции (4) при $a_{FeO} = 0,4$ показано на рис. 3.

В большинстве углеродотермических технологических процессов для восстановления цинка из концен-

тратов и отходов производств (вельц-процесс, PRIMUS и др.) с целью недопущения образования при температурах процесса (1150 – 1250 °C) большого количества легкоплавких жидких металлических и сложных оксидных эвтектических расплавов в шихтовую смесь в качестве загустителей добавляется песок и избыточное (до четырехкратного по отношению к стехиометрически необходимому) количество более крупного (до 5 мм) углеродистого восстановителя. Это приводит к образованию вязкого гетерогенного шлака с высоким содержанием оксида кремния (до 30 – 40 %) и, соответственно, к значительному снижению активности основных оксидов (в том числе ZnO) в шлаке и затрудняет восстановление цинка.

При взаимодействии оксидов цинка и кремния образуется двойное химическое соединение 2ZnO·SiO₂ (виллемит – содержание ZnO составляет 73 %), плавящееся конгруэнтно при 1512 °C и образующее эвтектики с ZnO (SiO₂ – 21 %, $t = 1505$ °C) и с SiO₂ (SiO₂ – 43 %, $t = 1430$ °C) (рис. 5, а). При температурах ниже 1430 °C в интервале концентраций ZnO в пределах 0 – 73 % в системе ZnO–SiO₂ сосуществуют только твердые фазы: SiO₂ и 2ZnO·SiO₂.

В присутствии (или при добавлении в шихтовые смеси) основных оксидов (CaO, MgO, FeO, MnO) температура плавления шлаков снижается (например, в направлении $e_1 - E_t$ на рис. 5, а) вплоть до температур плавления тройных или более сложных эвтектик (~1000 °C), а в присутствии Na₂O до 800 °C), при этом возможно также образование сложных цинксодержащих соединений типа $xMeO \cdot yZnO \cdot zSiO_2$ ($x, y, z = 1$ или 2).

Активность оксида цинка a_{Zn} в эвтектических расплавах может изменяться существенно и достигать значений 0,1, что значительно затрудняет восстановление цинка. На рис. 3 показано изменение параметров функции $\Delta G^{\circ} = f(T)$ для реакции (10) при $a_{Zn} = 1$ и $a_{Zn} = 0,1$. При 1200 °C разница между значениями $\Delta G_{(10)}$ при $a_{Zn} = 1$ и $a_{Zn} = 0,1$ составляет ~30 % (70 и 50 кДж). В работах [1; 2] показано, что в шлаках с содержанием цинка 0,5 – 10 % замена оксида кальция оксидом железа FeO не приводит к изменению коэффициента активности оксида цинка, а изменение содержания мольной доли оксида кремния с 0,26 – 0,30 до 0,35 – 0,40 уменьшает коэффициент активности оксида цинка в 2,1 – 2,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания SiO₂ в шлаке до 44 – 46 % (мол.) (шлаки, насыщенные кремнеземом) не влияет на величину коэффициента активности оксида цинка.

Изменение активностей компонентов в системе ZnO–SiO₂ при 1500 и 1600 °C представлены на рис. 5, б (на диаграмму нанесены в виде линий изоактивностей $a_{ZnO} = f(x_{SiO_2}, t = \text{const})$ и $a_{SiO_2} = f(x_{ZnO}, t = \text{const})$ (рис. 5, а). Наличие двухфазных областей на диаграмме состояния системы ZnO–SiO₂ обусловило знакопеременную зависимость изотерм активностей компонентов и пересечение их с линиями закона Рауля в точках

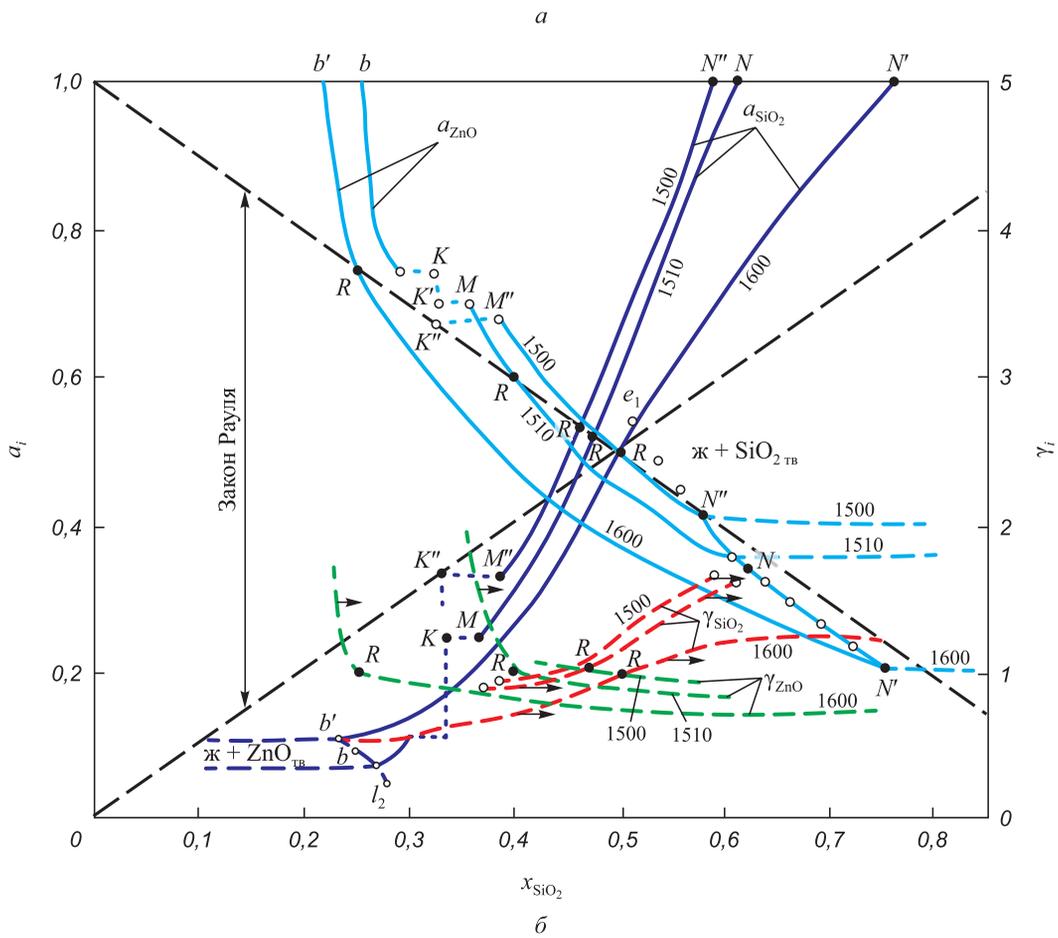
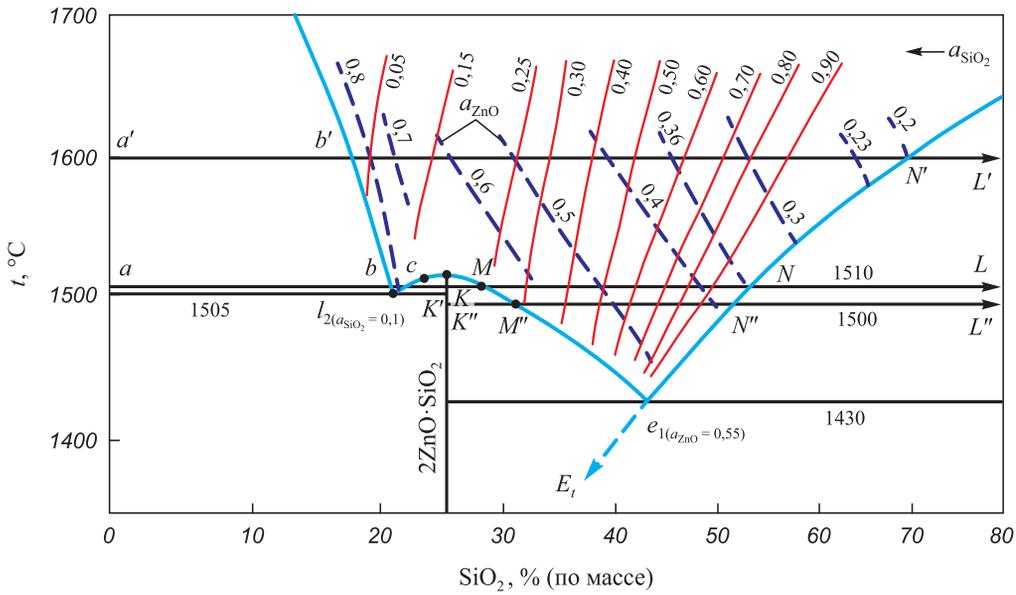


Рис. 5. Диаграмма состояния системы ZnO–SiO₂ (а) и активности и коэффициенты активности компонентов в системе ZnO–SiO₂ (б):
 ○— N'–N–N''–l₁ и e'–e–l₂ – границы двухфазных областей ж + ZnO(тв)

Fig. 5. Diagram of the state of the ZnO–SiO₂ system (а) and the activity and activity coefficients of the components in the ZnO–SiO₂ system (б):
 ○— N'–N–N''–l₁ and e'–e–l₂ – boundaries of the two-phase zones ж + ZnO(тв)

$R_i(a_i = x_i, \gamma_i = 1)$, что позволяет достаточно корректно представить ход изотерм активностей [10].

В работе [20] показано, что в трехкомпонентных (и более сложных) системах даже в кислых шлаках

(на линии насыщения кремнеземом) при добавлении основных оксидов (CaO, MgO и др.) активности их в первичных шлаках, образующихся в начале плавления, изменяются на порядки (от 0,1 – 0,6 до ~0,001).

Необходимая корректная информация для конкретного технологического варианта и заданного режима (состав шихты, температура) может быть получена при проведении экспериментальных исследований.

Выводы

На базе существующих справочных данных и кинетических исследований сделана термодинамическая оценка условий совместного восстановления углеродом цинка и железа из оксидов, содержащихся в концентратах и отходах металлургического производства (пылях и шламах, образующихся при плавке стали в дуговых электросталеплавильных печах и конвертерах).

Построены зависимости активности цинка в твердых металлических растворах на основе α -железа и расплавах Fe–Zn в зависимости от их состава и температуры.

Построены зависимости активностей a_{ZnO} и a_{SiO_2} в гомогенных расплавах системы ZnO–SiO₂ при 1500 и 1600 °С. Показано, что в шлаках, насыщенных кремнеземом, активность оксидов цинка снижается с 0,37 при 1430 °С до 0,2 при 1600 °С.

При отсутствии в системе твердого углерода восстановление цинка из оксида оксидом углерода CO возможно при температурах выше 1320 °С. В присутствии твердого углерода восстановление цинка осуществляется при более низких температурах (на 300–350 °С). При 1200 °С и $a_{\text{ZnO}} = 1$ $\Delta G_{(10)} \approx 50$ кДж, при ~ 1350 °С $\Delta G_{(10)} = 100$ кДж. При восстановлении из шлаков при $a_{\text{ZnO}} \leq 0,1$ восстановление протекает при более высоких температурах (соответственно на 150–300 °С).

При совместном восстановлении цинка и железа из оксидов твердым углеродом первичным продуктом восстановления является твердое α -железо. Восстановленное железо при температурах выше 1000 °С является восстановителем и катализатором для реакции восстановления цинка.

Цинк интенсивно испаряется из металлических расплавов Fe–Zn и твердых растворов α -Fe–Zn, в том числе и твердых кристаллических зародышей. Даже при содержании цинка в растворах менее 5 % при 1300 °С равновесное давление пара цинка над растворами достигает 1 ат, что позволяет достигать высокой степени обесцинкования цинкосодержащих концентратов и отходов металлургического производства способами углеродотермического восстановления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Лакерник М.М. *Электротермия в металлургии меди, свинца, цинка*. Москва: Металлургия; 1971:296.
2. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И. *Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья*. Москва: Гинцветмет; 2004:219.
3. Saramak D., Krawczykowski D., Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;427:012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/427/1/012017>
4. Козлов П.А. *Вельц-процесс*. Москва: ИД «Руда и металлы», 2002:175.
5. *Металлургические технологии переработки техногенных месторождений, промышленных и бытовых отходов* / С.Н. Кузнецов, Е.П. Волынкина, Е.В. Протопопов, И.В. Зоря. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2014:294.
6. Ивановская М.И., Толстик А.И., Котиков Д.А., Паньков В.В. Структурные особенности Zn – Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза. *Журнал физической химии*. 2009;83(12):2283–2288. Ivanovskaya M.I., Tolstik A.I., Kotikov D.A., Pan'kov V.V. Structural features of Zn – Mn-ferrite synthesized by pyrolysis sputtering. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2009;83(12):2283–2288. (In Russ.).
7. Dinel't V.M., Anikin A.E., Strakhov V.M. Reduction of iron ore by means of lignite semicoke. *Coke and chemistry*. 2011;54(5):165–168. <https://doi.org/10.3103/S1068364X11050048>
8. Nokhrina O.I., Rozhihina I.D., Hodosov I.E. The use of coal in a solid phase reduction of iron oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015;91:012045. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012045>
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение; 1997:1024.
10. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакршина В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. Москва: Металлургия; 1969:252. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison – Wesley Inc.; 1963.
11. Shcherban A.P. Dependence of interphase distribution coefficients on temperature and concentration of components in double metal systems. *East European Journal of Physics*. 2020;(4):63–68. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2020-4-08>
12. Кубашевски О. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*. Москва: Металлургия, 1985:184. Kubaschewski O. *Iron – Binary Phase Diagrams*. Berlin; 1982.
13. Khina B.B., Goranskiy G.G. Thermodynamic properties of multicomponent amorphous alloys in Fe–Si–B–Ni and Fe–Si–B–Ni–CO–Cr–Mo systems. *Advanced Materials and Technologies*. 2016;(2):8–15. <https://doi.org/10.17277/amt.2016.02.pp.008-015>
14. Massardier V., Merlin J., Le Patezour E., Soler M. Mn–C interaction in Fe–C–Mn steels: Study by thermoelectric power and internal friction. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005;36:1745–1755. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0039-x>
15. Якушев Н. Ф., Кавешников А.А. Термодинамический анализ системы CaO – SiO₂ – TiO₂ в состояниях инвариантных равновесий. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2004;47(6):7–11. Yakushevich N. F., Kaveshnikov A.A. Thermodynamic analysis of the CaO – SiO₂ – TiO₂ system as part of invariant equilibria. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004;47(6):7–11. (In Russ.).

16. *Атлас шлаков* / Перевод с нем. Г.И. Жмойдина / Под ред. И.С. Куликова. Москва: Металлургия; 1985:208.
Schlackenatlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen; 1981:282. (In Germ.).
17. Nikolaychuk P.A. Thermodynamic evaluation of electrochemical stability of Me – Si systems (Me = 4th row transition metal). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015;8(2):160–180.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-160-180>
18. Bertoli A.C., Garcia J.S., Trevisan M.G., Ramalho T.C., Freitas M.P. Interactions fulvate-metal (Zn²⁺, Cu²⁺ and Fe²⁺): theoretical investigation of thermodynamic, structural and spectroscopic properties. *Biometals*. 2016;29:275–285.
<https://doi.org/10.1007/s10534-016-9914-8>
19. Prostakova V., Shishin D., Shevchenko M., Jak E. Thermodynamic optimization of the Al₂O₃ – FeO – Fe₂O₃ – SiO₂ oxide system. *Calphad*. 2019;67:101680.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101680>
20. Sokol'skii V.E., Galinich V.I., Kazimirov V.P., Batalin G.I., Shovskii V.A. Structure of the molten ternary silicate systems MnO–TiO₂–SiO₂ and MnO–ZrO₂–SiO₂. *Melts*. 1989;1(6): 513–519.

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

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

Михаил Викторович Темлянецв, 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

Ирина Владимировна Строкина, к.т.н., старший преподаватель кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-3719-8949
E-mail: chuzhinova.iv@yandex.ru

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

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

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

Irina V. Strokina, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Non-Ferrous Metals and Chemical Engineering, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-3719-8949
E-mail: chuzhinova.iv@yandex.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Н. Ф. Якушевич – постановка задачи, анализ литературных источников, проведение комплексного термодинамического анализа процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом, написание текста статьи.

Е. В. Протопопов – проведение анализа подобранных источников информации для расчета термодинамических параметров процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом.

М. В. Темлянецв – постановка задачи, расчет термодинамических параметров совместного восстановления цинка и железа углеродом, анализ литературных источников, обработка результатов, редактирование финальной версии статьи.

И. В. Строкина – проведение расчетов термодинамических параметров процесса совместного восстановления цинка и железа углеродом, получение результатов, подготовка рисунков и таблицы для статьи.

N. F. Yakushevich – statement of the task, analysis of literary data, complex thermodynamic analysis of co-reduction Zn and Fe by carbon, writing the text.

E. V. Protopopov – analysis of selected data to calculate the thermodynamic parameters of co-reduction of zinc and iron by carbon.

M. V. Temlyantsev – statement of the task, calculation of thermodynamic parameters of co-reduction of Zn and Fe by carbon, analysis of literary data, processing of the results, editing the final versions of the article.

I. V. Strokina – calculation of thermodynamic parameters of co-reduction of Zn and Fe by carbon, obtaining results, preparing drawings and tables.

Поступила в редакцию 14.04.2022
После доработки 15.03.2023
Принята к публикации 20.03.2023

Received 14.04.2022
Revised 15.03.2023
Accepted 20.03.2023



УДК 669.168

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-471-478



Оригинальная статья

Original article

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРИОДА АКР-ПРОЦЕССА

Р. Р. Шартдинов[✉], А. А. Бабенко, А. Г. Уполовникова, А. Н. Сметанников

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (Россия, 620016, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Амудсена, 101)

✉ rr.shartdinov@gmail.com

Аннотация. Влияние основности и содержания оксида бора на вязкость, температуру кристаллизации, фазовый состав и структуру безфтористых шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\% Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO}$ в диапазоне содержания оксида бора от 3 до 6 % и основности 1,0 – 2,5 были изучены посредством вибрационной вискозиметрии, термодинамического моделирования фазового состава (HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu)) и рамановской спектроскопии. Было установлено, что физические свойства изучаемых шлаков главным образом зависят от баланса между степенью полимеризации структуры, природы связи в ней и фазового состава. При низкой основности (примерно 1,0) шлаки являются «длинными» и рост содержания оксида бора с 3 до 6 % делает их более легкоплавкими, снижая температуру кристаллизации шлака с 1340 до 1224 °С, а вязкость – с 1,0 – 0,8 примерно до 0,25 Па·с при температуре 1600 – 1660 °С, несмотря на значительное усложнение структуры, отражающееся в росте показателя мостикового кислорода ВО с 1,10 до 1,49. С повышением основности шлаки из «длинных» переходят в «короткие». Растет содержание оксида кальция, который, являясь донором свободных ионов кислорода (O^{2-}), выступает в роли модификатора структуры шлака. При основности $B = (\text{CaO/SiO}_2) = 2,5$ шлаки обладают более простой структурой ($\text{BO} = 0,50\text{--}0,53$) относительно шлаков с основностью 1,0, при этом добавление оксида бора усложняет ее лишь незначительно (рост показателя ВО с 0,50 до 0,53). Увеличение концентрации B_2O_3 понижает температуру кристаллизации с 1674 до 1605 °С и вязкость – с 1,0 до 0,3 Па·с при температуре 1660 °С в результате образования легкоплавких соединений ($2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$).

Ключевые слова: АКР-шлак, оксид бора, оксид хрома, структура, вязкость, фазовый состав, температура кристаллизации

Благодарности: Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» Института высокоточной электроники Уральского отделения Российской академии наук.

Для цитирования: Шартдинов Р.Р., Бабенко А.А., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н. Физические свойства и структура борсодержащих шлаков восстановительного периода АКР-процесса. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):471–478.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-471-478>

PHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF BORON-CONTAINING SLAGS DURING REDUCTION PERIOD OF AOD PROCESS

R. R. Shartdinov[✉], A. A. Babenko, A. G. Upolovnikova, A. N. Smetannikov

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

✉ rr.shartdinov@gmail.com

Abstract. The effect of basicity and content of boron oxide on viscosity, crystallization temperature, phase composition, and structure of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\% Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO}$ fluorine-free slag system in the range of boron oxide content 3 – 6 % and basicity 1.0 – 2.5 is studied by vibrational viscometry, thermodynamic phase composition modeling (HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu)), and Raman spectroscopy. It was found that physical properties of the studied slags mainly depend on the balance between the degree of structure polymerization, nature of the bond with it, and phase composition. With a low basicity of 1.0, slags are “long” and an increase in the content of boron oxide from 3 to 6 % makes them more fusible, reducing the crystallization temperature of the slag from 1340 to 1224 °C, and its viscosity from 1.0 – 0.8 to ~0.25 Pa·s at 1600 – 1660 °C, despite the significant complication of the structure, reflected in the growth of the bridging oxygen index BO from 1.10 to 1.49. With an increase in basicity, slags transfer from “long” to “short” and the content of calcium oxide increases, which, being a donor of free oxygen ions (O^{2-}), acts as a modifier of the slag structure. Thus, with a basicity of $B = (\text{CaO/SiO}_2) = 2.5$, slags have a simpler structure ($\text{BO} = 0.50\text{--}0.53$).

relative to slags with a basicity of 1.0, while the addition of boron oxide complicates it only slightly (an increase in BO from 0.5 up to 0.53). Increasing the concentration of B_2O_3 lowers the crystallization temperature from 1674 to 1605 °C and the viscosity from 1.0 to 0.3 Pa·s at 1660 °C as a result of the formation of low-melting compounds (mostly $2CaO \cdot B_2O_3$).

Keywords: AOD-slag, boron oxide, chromium oxide, structure, viscosity, phase composition, crystallization temperature

Acknowledgements: The work was performed as part of the state task of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the CCP “Composition of Matter” of the Institute of High-Precision Electronics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Shartdinov R.R., Babenko A.A., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N. Physical properties and structure of boron-containing slags during reduction period of AOD process. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):471–478.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-471-478>

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день основным способом выплавки низкоуглеродистой нержавеющей стали является процесс аргоно-кислородного рафинирования (АКР). Рассматриваемая технология была разработана компанией Union Carbide Corp. в США в 1968 г. и уже к началу XXI в. по ней выплавляли около 3/4 всей нержавеющей стали [1].

Процесс АКР состоит из двух периодов (окислительного и восстановительного). Целью окислительного периода является обезуглероживание металла продувкой смесью кислорода и инертного газа до необходимых концентраций содержания углерода при минимизации процесса окисления хрома. Далее проводится восстановительный период, в течение которого металл продувается только инертным газом с целью интенсификации перемешивания и восстановления окислившегося хрома в металл добавками алюминия или кремния. В конце периода восстановления проводится десульфурация металла (образуется шлак с низким содержанием оксида FeO и основностью до 2,0 – 2,5) [1]. Однако возможности глубокого обессеривания металла и эффективного восстановления хрома обусловлены не только химической активностью компонентов оксидной системы, но и обеспечением благоприятных кинетических условий протекания процессов [1 – 3].

Кинетика процессов десульфурации металла и восстановления хрома в значительной степени определяется жидкоподвижностью формируемых шлаков [1; 4]. Скорость диффузии серы и оксида хрома в шлаке обратно пропорциональна его вязкости [2].

В качестве флюса, обеспечивающего низкую вязкость образующегося шлака, часто используют плавиковый шпат [1; 5; 6]. Однако серьезным недостатком использования соединения CaF_2 является образование при высоких температурах процесса экологически вредных летучих фторидов [3; 7]. Развитие этого процесса сопровождается снижением рафинирующих свойств формируемых шлаков, повышением экологической нагрузки на окружающую среду и агрессивным воздействием на оборудование. Поэтому возникает необходимость разработки жидкоподвижных рафинировочных шлаков, не содержащих плавиковый шпат. Решением проблемы может стать использование оксида бора, который, взаимодействуя с основными компонентами формируемых шлаков, образует легкоплавкие эвтектики ($CaO \cdot B_2O_3$ и $2CaO \cdot B_2O_3$ с температурой плавления 1130 и 1280 °C), обеспечивая высокую их жидкоподвижность.

В настоящей работе при помощи вибрационной вискозиметрии, термодинамического моделирования фазового состава (HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu)) и рамановской спектроскопии были изучены вязкость (η), температура кристаллизации ($t_{кр}$), фазовый состав и структура шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-12\% Cr_2O_3-3\% Al_2O_3-8\% MgO$ в диапазоне содержания оксида бора от 3 до 6 % и основности 1,0 – 2,5.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования свойств шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-12\% Cr_2O_3-3\% Al_2O_3-8\% MgO$ были сформированы шлаки, состав которых представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Состав экспериментальных шлаков

Table 1. Composition of the experimental slags

Образец шлака	Содержание в шлаке, %						B	$t_{кр}$, °C
	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		
1	37,00	37,00	3	8	3	12	1,0	1340
2	52,86	21,14	3	8	3	12	2,5	1674
3	50,71	20,29	6	8	3	12	2,5	1605
4	35,50	35,50	6	8	3	12	1,0	1224

Шлаки выплавляли в печи сопротивления в молибденовых тиглях в атмосфере аргона из прокаленных в течение 2–3 ч при температуре 800 °С (оксид B_2O_3 – при 100 °С) оксидов марки ч.д.а.

Вязкость полученных шлаков измеряли посредством вибрационного вискозиметра [8] в молибденовых тиглях в атмосфере аргона, замер температуры проводили при помощи вольфрам-рениевой термопары. Полученные данные, характеризующие зависимость вязкости шлаков от температуры, использовали для построения графиков в координатах $\ln \eta - 1/T$. Перелом политерма вязкости в данных координатах, согласно теории вязкого течения Френкеля, обозначает температуру начала кристаллизации шлаков [9].

Термодинамическое моделирование фазового состава опытных образцов шлака проводили с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu) [10].

Исследование структуры опытных образцов шлака выполняли с использованием рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 с лазером с возбуждающей длиной волны 532 нм. Полученные спектры представлены в виде графика в диапазоне волновых чисел 400 – 1500 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения вязкости шлаков изучаемой оксидной системы представлены на рис. 1, а на рис. 2 они показаны в координатах $\ln \eta - 1/T$, по перелому зависимости определяли температуру начала кристаллизации (табл. 1).

В ходе работы были получены рамановские спектры изучаемых образцов шлаков 1–4 (рис. 3).

Считается, что степень полимеризации шлака главным образом определяется высокочастотным силикатным диапазоном 800 – 1200 cm^{-1} , соответствующим тетраэдрам $[SiO_4]$. Для получения подробной информации о структуре шлака была проведена деконволюция

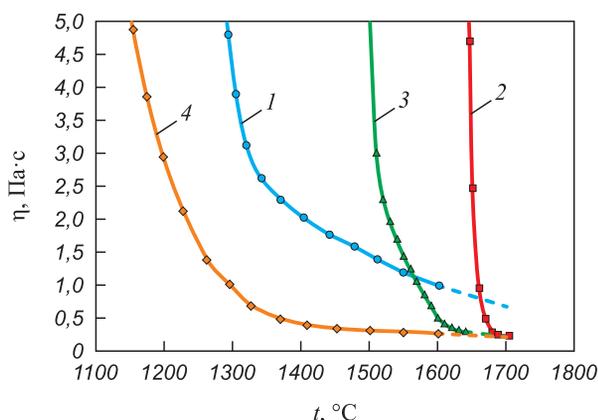


Рис. 1. Зависимость вязкости шлаков (1–4) от температуры

Fig. 1. Dependence of slag viscosity (1–4) on temperature

рамановских спектров в рассматриваемом диапазоне по методу Гаусса [11]. Характеристические пики элементов Q_{Si}^n ($[SiO_4]$ с числом мостикового кислорода n) и прочих представлены в табл. 2, а результаты деконволюции – на рис. 4.

Одним из вариантов представления степени полимеризации шлака является среднее количество мостикового кислорода ВО. Этот показатель выражается как

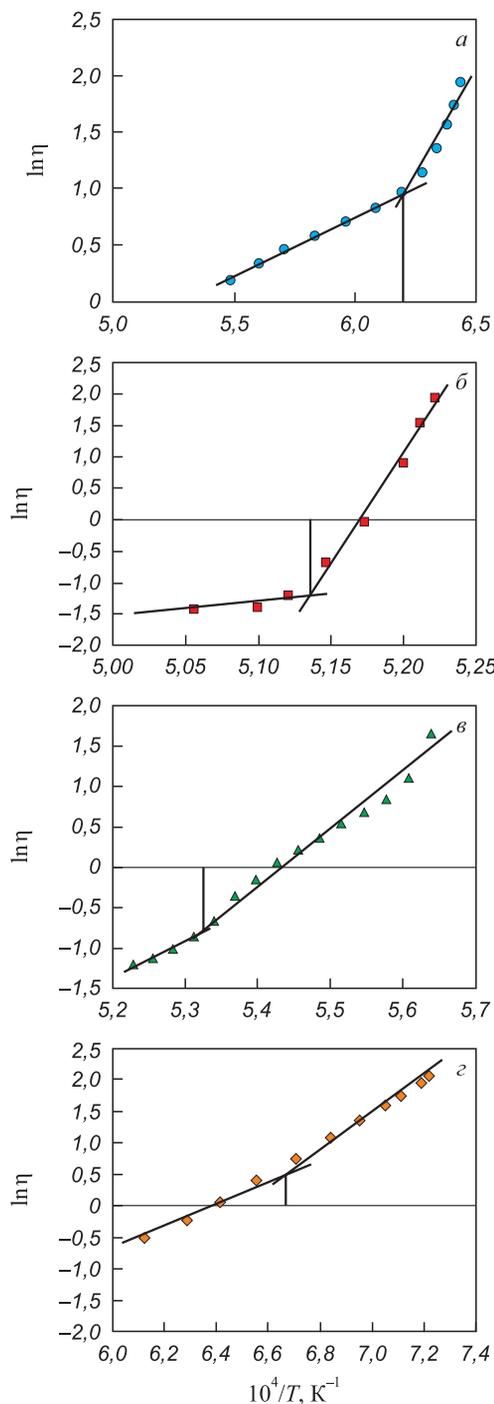


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости ($\ln \eta$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$) для шлаков 1–4 (a–z)

Fig. 2. Dependence of the logarithm of viscosity ($\ln \eta$) on the inverse absolute temperature ($1/T$) for slags 1–4 (a–z)

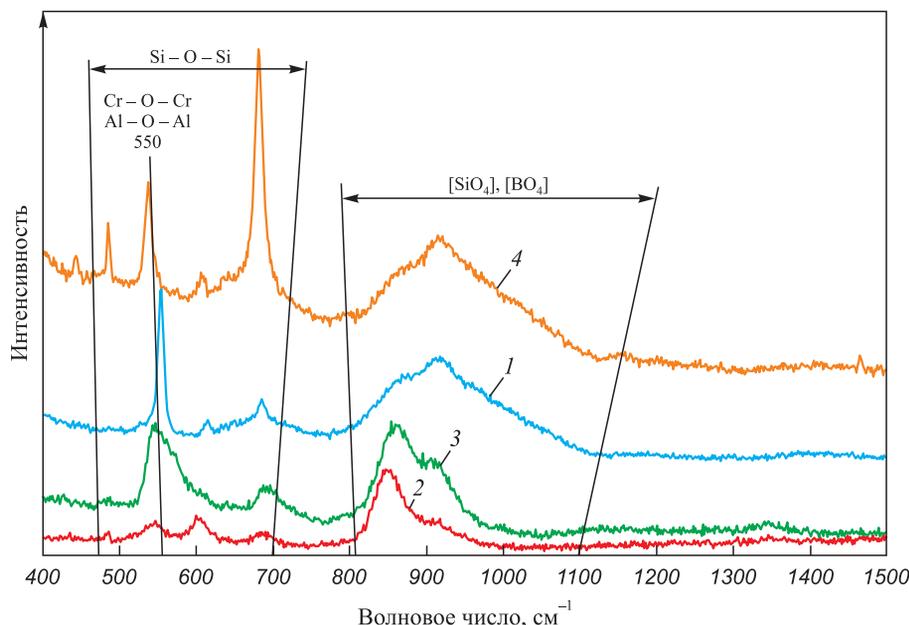


Рис. 3. Рамановские спектры образцов шлаков 1 ($B = 1,0; 3\% B_2O_3$), 2 ($B = 2,5; 3\% B_2O_3$), 3 ($B = 2,5; 6\% B_2O_3$), 4 ($B = 1,0; 6\% B_2O_3$)

Fig. 3. Raman spectra of the slag samples 1 ($B = 1,0; 3\% B_2O_3$), 2 ($B = 2,5; 3\% B_2O_3$), 3 ($B = 2,5; 6\% B_2O_3$), 4 ($B = 1,0; 6\% B_2O_3$)

число атомов мостикового кислорода, умноженного на относительную долю каждой структурной единицы $[SiO_4]$, и рассчитывается по формуле (табл. 3):

$$BO = 0 \cdot Q_{Si}^0 + 1 \cdot Q_{Si}^1 + 2 \cdot Q_{Si}^2 + 3 \cdot Q_{Si}^3 + 4 \cdot Q_{Si}^4$$

В табл. 4 представлены результаты термодинамического моделирования фазового состава опытных образцов шлака, которые, исходя из температур плавления формируемых фаз, были условно разделены на три группы: низкотемпературные (1130 – 1280 °С), среднетемпературные (1460 – 1600 °С) и высокотемпературные (1710 – 2852 °С) фазы.

Кислые шлаки основностью 1,0 (1 и 4) относятся к категории «длинных» шлаков (рис. 1), которые отличаются высокой степенью полимеризации (табл. 3). На рис. 3 отсутствуют пики, соответствующие соединению $[BO_3]$. Можно предположить, что оксид B_2O_3 представлен в структуре трехмерными тетраэдрами соединения $[BO_4]$, которым соответствуют волновые числа 900 – 920 cm^{-1} (табл. 2).

Согласно результатам деконволюции, шлак 1 с основностью 1,0 и 3 % B_2O_3 имеет значение показателя BO 1,1 и его структура в основном представлена соединением $[SiO_4]$ без мостикового кислорода, с 1 и 2 мостиковым кислородом, доля которых составляет 0,39,

Т а б л и ц а 2

Соответствие волновых чисел и структур

Table 2. Correspondence of wave numbers and structures

Элемент	Волновое число, cm^{-1}	Структура	Ссылки
Q_{Si}^0	850 – 880	без мостикового кислорода в $[SiO_4]$	[12; 13]
Q_{Si}^1	900 – 920	с одним мостиковым кислородом в $[SiO_4]$	
Q_{Si}^2	950 – 980	с двумя мостиковыми кислородами в $[SiO_4]$	
Q_{Si}^3	1040 – 1060	с тремя мостиковыми кислородами в $[SiO_4]$	
Q_{Si}^4	1060, 1190	с четырьмя мостиковыми кислородами в $[SiO_4]$	
Si – O – Si	500 – 650	симметричные деформационные колебания Si – O ⁰	[14]
Al – O – Al	550	колебания Al – O ⁰	[15]
Cr – O – Cr	520 – 540	несимметричные валентные колебания Cr – O ⁰	[16]
$[BO_3]$	1350 – 1530	валентные колебания B – O ⁻ в $[BO_3]^-$	[17; 18]
$[BO_4]$	900 – 920	симметричные валентные колебания B – O ⁰ в $[BO_4]$	[18]

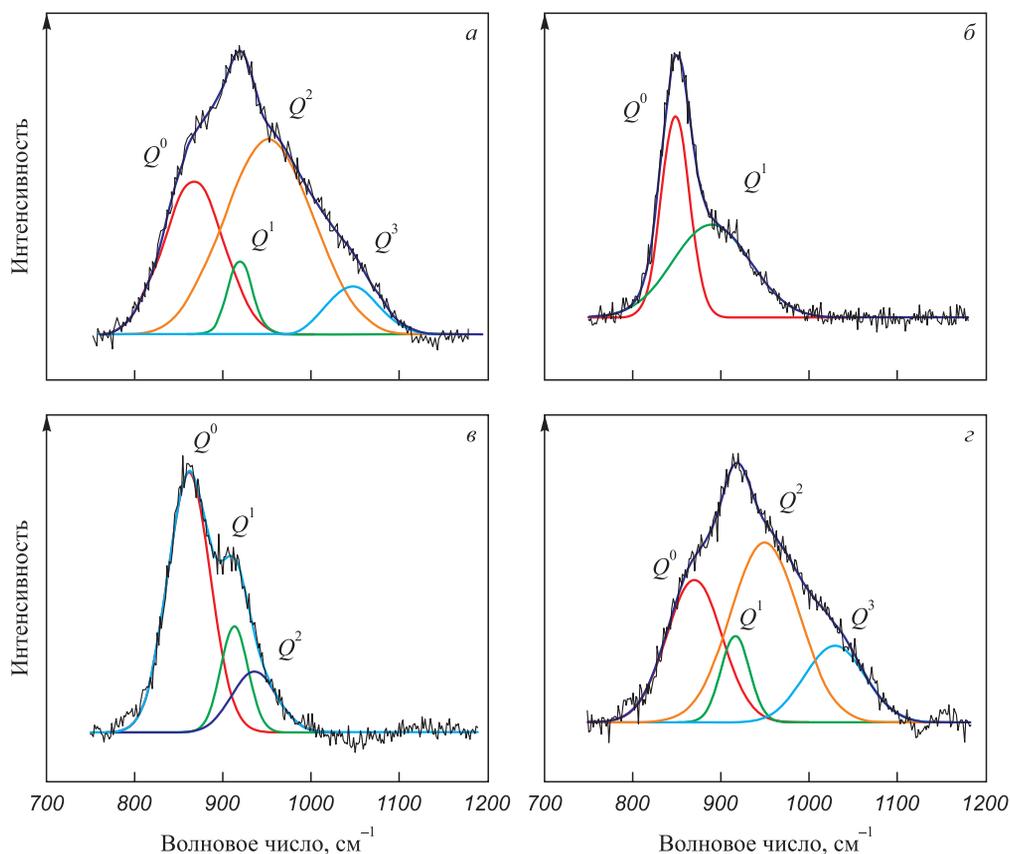


Рис. 4. Деконволюированные спектры для шлаков 1–4 (a–z)

Fig. 4. Deconvoluted spectra for the slags 1–4 (a–z)

0,17 и 0,41. Сочетание достаточно сложной сетчатой кремний-кислородной структуры ($BO = 1,1$) с высокой концентрацией высокотемпературных фаз (32,23 %) приводит к тому, что формируемый шлак характеризуется высокой вязкостью 1,0–0,8 Па·с при температуре 1600–1660 °С и температурой кристаллизации 1340 °С (табл. 1).

Увеличение содержания оксида бора до 6 % приводит к еще большей полимеризации шлака 4 ($BO = 1,49$). Наблюдается рост доли Q^2 до 0,45 и Q^3 до 0,17 за счет величин Q^0 и Q^1 . При этом в шлаке увеличивается количество легкоплавких соединений до 26,3 % при сниже-

нии содержания высокотемпературных фаз (30,66 %). Несмотря на наличие еще более сложной сетчатой кремний-кислородной структуры ($BO = 1,49$), присутствие повышенной концентрации оксида бора в формируемом шлаке в виде тетраэдров $[BO_4]$, которые, внедряясь в сложную кремний-кислородную решетку, ослабляют ее, так как образующиеся связи $B-O^0$ слабее связей $Si-O^0$. Такое «ослабление» структуры шлака в совокупности с увеличением доли легкоплавких соединений обеспечивает снижение вязкости шлака 4 примерно до 0,25 Па·с при температуре 1600–1660 °С.

Шлаки 2 и 3 высокой основности 2,5 гораздо более «короткие» и характеризуются низкой степенью полимеризации (рис. 1, табл. 3). С увеличением основности шлаков до 2,5 пик в силикатной области спектра 800–1200 cm^{-1} смещается в сторону уменьшения волнового числа (рис. 3), поскольку оксид кальция CaO является источником свободных ионов кислорода (O^{2-}) и выступает в роли модификатора структуры шлака. Свободные ионы кислорода (O^{2-}) будут реагировать с мостиковым кислородом (O^0) в силикатах, снижая сложность связей $Si-O$ в структуре шлака. Таким образом, рост содержания оксида CaO способствует развитию процесса деполимеризации [19–23]. Пики в районе волновых чисел 500–650 cm^{-1} соответствуют связям $Cr-O-Cr$, $Si-O-Si$ и $Al-O-Al$. С увеличением

Таблица 3

Доли силикатных структурных элементов

Table 3. Fractions of silicate structural elements

Образец шлака	Структурный элемент				BO
	Q_{Si}^0	Q_{Si}^1	Q_{Si}^2	Q_{Si}^3	
1	0,39	0,17	0,41	0,03	1,10
2	0,50	0,50	0	0	0,50
3	0,63	0,21	0,16	0	0,53
4	0,29	0,09	0,45	0,17	1,49

Т а б л и ц а 4

Фазовый состав экспериментальных шлаков при температуре 1650 °С

Table 4. Phase composition of the experimental slags at 1650 °С

Фазы	Температура плавления, °С	Содержание, %, фазы в образце шлака			
		1	2	3	4
Низкотемпературные фазы					
CaO·B ₂ O ₃	1130	1,88	0,06	0,28	4,10
2CaO·B ₂ O ₃	1280	4,47	2,81	7,55	8,22
CaO·MgO·2SiO ₂	1391	13,49	0,07	0,22	13,95
Итого		19,84	2,94	8,05	26,27
Среднетемпературные фазы					
2CaO·MgO·2SiO ₂	1454	4,35	0,43	0,83	3,77
3CaO·B ₂ O ₃	1460	0,52	6,46	10,09	0,80
3CaO·2SiO ₂	1460	9,76	5,89	6,69	7,18
CaO·MgO·SiO ₂	1503	8,93	5,17	6,98	8,39
3CaO·Al ₂ O ₃	1539	0	0,44	0,12	0
CaO·SiO ₂	1540	17,99	3,22	4,37	17,06
CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	1550	0,45	0,03	0,06	0,42
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1550	2,71	0	0,01	2,80
3CaO·MgO·2SiO ₂	1575	2,14	4,18	4,72	1,56
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	1590	0,67	0,89	1,00	0,53
CaO·Al ₂ O ₃	1600	0,27	2,10	1,64	0,23
Итого		47,77	28,81	36,52	42,75
Высокотемпературные фазы					
SiO ₂	1710	4,70	0,04	0,10	5,31
2MgO·SiO ₂	1890	1,19	0,11	0,26	1,32
Al ₂ O ₃	2040	0,74	0,29	0,39	0,76
3CaO·SiO ₂	2070	0,06	4,22	1,94	0,04
CaO·Cr ₂ O ₃	2100	5,49	14,92	14,00	4,80
2CaO·SiO ₂	2130	9,61	34,04	26,89	7,66
MgO·Al ₂ O ₃	2135	0,86	1,10	1,47	0,87
Cr ₂ O ₃	2435	7,99	1,10	1,77	8,33
CaO	2570	0,24	5,04	2,77	0,21
MgO	2852	1,34	4,56	4,27	1,36
Итого		32,23	65,43	53,86	30,66

основности пики сглаживаются, что говорит об ослаблении связей.

Содержащий 3 % оксида бора шлак 2 имеет наименьшую сложность структуры, представленной равным количеством величин Q^0 и Q^1 ($BO = 0,5$). Обладая простой кремний-кислородной структурой с небольшим

количеством мостикового кислорода, шлак отличается высокой долей тугоплавких фаз (более 65 %) и незначительной долей легкоплавких (2,94 %), в результате чего его температура кристаллизации составляет 1676 °С, а вязкость – 1,0 Па·с при температуре 1660 °С.

Повышение содержания оксида бора до 6 % в шлаке 3 практически не отражается на степени его полимеризации относительно шлака 2 (количество мостикового кислорода не превышает 0,53). В структуре присутствуют Q^0 , Q^1 и Q^2 , доля которых составляет 0,63, 0,21 и 0,16. Однако рост содержания до 8,05 % легкоплавких фаз и снижение доли тугоплавких до 53,86 % благоприятно сказывается на температуре кристаллизации (1605 °С) и вязкости шлака, которая снизилась до 0,5 – 0,3 Па·с в диапазоне 1600 – 1660 °С.

Полученные данные о влиянии основности шлаков и содержания в них оксида бора на фазовый состав, структуру, вязкость и температуру кристаллизации показывают, что вязкость формируемых шлаков зависит от баланса между степенью полимеризации структуры, природы связи в ней и фазового состава.

Выводы

В результате проведенного исследования получены новые данные о влиянии основности и содержания оксида бора на вязкость, температуру кристаллизации, фазовый состав и структуру шлаков системы CaO–SiO₂–B₂O₃–12 % Cr₂O₃–3 % Al₂O₃–8 % MgO в диапазоне содержания оксида бора от 3 до 6 % и основности 1,0 – 2,5.

Показано, что физические свойства изучаемых шлаков главным образом зависят от баланса между степенью полимеризации структуры, природы связи в ней и фазового состава. При низкой основности 1,0 рост содержания оксида бора с 3 до 6 % делает шлак более легкоплавким, снижая температуру кристаллизации шлака с 1340 до 1224 °С и его вязкость – с 1,0 – 0,8 примерно до 0,25 Па·с при температуре 1600 – 1660 °С, несмотря на значительное усложнение структуры, отражающееся в росте показателя BO с 1,10 до 1,49.

При высокой основности ($B = 2,5$) шлаки обладают более простой структурой ($BO = 0,50 – 0,53$), при этом добавление оксида бора усложняет ее лишь незначительно (с 0,50 до 0,53). Рост содержания B₂O₃ понижает температуру кристаллизации с 1674 до 1605 °С и вязкость – с 1,0 до 0,3 Па·с при температуре 1660 °С в результате образования легкоплавких соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Токовой О.К. *Аргоникислородное рафинирование нержавеющей стали*. Челябинск: ИЦ ЮУрГУ; 2015:250.
- Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. *Теория металлургических процессов*. Москва: Металлургия; 1986:463.

3. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. *Производство стали. В 3-х томах. Т. 3. Внепечная металлургия стали*. Москва: Теплотехник; 2010:544.
4. Явойский В.И., Явойский А.В. *Научные основы современных процессов производства стали*. Москва: Металлургия; 1987:184.
5. Магидсон И.А., Морозов А.С., Сидоренко М.Ф. и др. Вязкость хромистых шлаков. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1973;16(11):61–64.
Magidson I.A., Morozov A.S., Sidorenko M.F., etc. Viscosity of chromium slags. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1973;16(11):61–64. (In Russ.).
6. Kalicka Z., Kawecka-Cebula E., Pytel K. Application of the Iida model for estimation of slag viscosity for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2$ systems. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2009;54(1):179–187.
7. Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е., Грибанов В.П. и др. Влияние SiO_2 на летучесть шлаков системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1982;25(8):39–42.
Povolotskii D.Ya., Roshchin V.E., Griбанov V.P., etc. Influence of SiO_2 on the volatility of slags of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ system. *Izvestiya. Ferrous metallurgy*. 1982;25(8):39–42. (In Russ.).
8. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Богечов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром. *Заводская лаборатория*. 1985;9:56–57.
Shtengel'meier S.V., Prusov V.A., Bogečov V.A. Improving viscosity measuring with a vibration viscometer. *Zavodskaya laboratoriya*. 1985;(9):56–57. (In Russ.).
9. Воскобойников В.Г. и др. *Свойства доменных шлаков*. Москва: Металлургия; 1975:180.
10. Roine A. *HSC 6.0 Chemistry Reactions and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowshut*. Pori.: Outokumpu research Oy; 2006:448.
11. Mysen B.O., Virgo D., Scarfe C.M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*. 1980;65(7): 690–710.
12. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*. 1984;69(6):622–644.
13. Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1983;58(2-3): 323–352. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90032-7)
14. McMillan P.F., Poe B.T., Gillet P.H., Reynard B. A study of SiO_2 glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001;58(17):3653–3662.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90156-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90156-2)
15. Kim T.S., Park J.H. Structure-viscosity relationship of low-silica calcium aluminosilicate melts. *ISIJ International*. 2014;54(9):2031–2038.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2031>
16. Dines T.J., Inglis S. Raman spectroscopic study of supported chromium (VI) oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003;5(6):1320–1328.
<https://doi.org/10.1039/b211857b>
17. Kim Y., Morita K. Relationship between molten oxide structure and thermal conductivity in the $\text{CaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ system. *ISIJ International*. 2014;54(9):2077–2083.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2077>
18. Cochain B., Neuville D.R., Henderson G.S., McCammon C.A., Pinet O., Richet P. Effects of the iron content and redox state on the structure of sodium borosilicate glasses: A Raman, Mössbauer and boron K-Edge XANES spectroscopy study. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012;95(3):962–971.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05020.x>
19. Mysen B.O., Virgo D., Seifert F.A. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*. 1982;20(3): 353–382. <https://doi.org/10.1029/RG020i003p00353>
20. Mysen B.O. Relationships between silicate melt structure and petrologic processes. *Earth-Science Reviews*. 1990;27(4): 281–365. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(90\)90055-Z](https://doi.org/10.1016/0012-8252(90)90055-Z)
21. Mills K.C. The influence of structure on the physico-chemical properties of slags. *ISIJ International*. 1993;33(1): 148–155. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.148>
22. Park J.H. Structure–property correlations of $\text{CaO--SiO}_2\text{--MnO}$ slag derived from Raman spectroscopy. *ISIJ International*. 2012;52(9):1627–1636.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1627>
23. Park J.H. Composition-structure-property relationships of CaO--MO--SiO_2 ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) systems derived from micro-Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358(23):3096–3012.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.014>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Руслан Рафикович Шартдинов, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0852-1161

E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Анатолий Алексеевич Бабенко, д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт металлургии Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0734-6162

E-mail: babenko251@gmail.com

Алена Геннадьевна Уполовникова, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-6698-5565

E-mail: upol.ru@mail.ru

Ruslan R. Shartdinov, Junior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0852-1161

E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Anatolii A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0734-6162

E-mail: babenko251@gmail.com

Alena G. Upolovnikova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6698-5565

E-mail: upol.ru@mail.ru

Артем Николаевич Сметанников, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-9206-0905

E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Artem N. Smetannikov, Junior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-9206-0905

E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Р. Р. Шартдинов – проведение эксперимента, обработка, анализ, написание статьи, редактирование статьи.

А. А. Бабенко – научное руководство, анализ результатов, написание статьи, редактирование статьи.

А. Г. Уполовникова – моделирование, анализ, редактирование статьи

А. Н. Сметанников – проведение эксперимента, анализ.

R. R. Shartdinov – conducting the experiment, processing and analysis of the research results, writing and editing the text.

A. A. Babenko – scientific guidance, analysis of the research results, writing and editing the text.

A. G. Upolovnikova – modeling, analysis of the research results, editing the text.

A. N. Smetannikov – conducting the experiment, analysis of the research results.

Поступила в редакцию 18.04.2023

После доработки 12.05.2023

Принята к публикации 22.05.2023

Received 18.04.2023

Revised 12.05.2023

Accepted 22.05.2023



УДК 669.053.2

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-479-484



Оригинальная статья

Original article

СЕЛЕКТИВНОЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ФОСФОРИСТЫХ ООЛИТОВЫХ РУДАХ

Б. Сулеймен[✉], С. П. Салихов, Ф. Ш. Шарипов, В. Е. Рошин

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

[✉ bakysuleimen@mail.ru](mailto:bakysuleimen@mail.ru)

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных исследований по селективному твердофазному восстановлению железа и фосфора в оолитовых рудах Лисаковского и Аятского месторождений. С использованием рентгенофазового анализа определен фазовый состав исходных руд и образцов после восстановительного обжига. В рудах обоих месторождений обнаруживаются гетит, магнетит и кварц. Фосфор в руде Аятского месторождения находится в виде фосфата алюминия и гидрофосфата железа, а в образцах Лисаковской руды – в составе гидрофосфата кальция. Эксперименты по восстановительному обжигу проводились в печи сопротивления при температуре 1000 °С и времени выдержки 5 ч. После обжига в атмосфере СО в образцах появляется α -железо, в то время как фосфор остается в составе фосфатов железа, кальция и алюминия. После обжига в смеси с графитом фосфор восстанавливается твердым углеродом из фосфатов железа и кальция и переходит в металл, однако остается в составе фосфата алюминия. Исследования с использованием микрорентгеноспектрального анализа показывают, что содержание фосфора в металлической фазе после восстановления твердым углеродом составляет 2,0 – 3,5 % (ат.). При восстановлении в атмосфере СО фосфора в металлической фазе практически не обнаруживается. При этом количество остаточного железа в оксидной фазе после восстановления угарным газом значительно превышает количество железа после восстановления в смеси с углеродом. Результаты экспериментов подтверждают возможность селективного восстановления железа оксидом углерода СО без восстановления фосфора.

Ключевые слова: оолитовая железная руда, восстановительный обжиг, оксид углерода СО, селективное восстановление, металлизация, металлическое железо, фосфор

Для цитирования: Сулеймен Б., Салихов С.П., Шарипов Ф.Ш., Рошин В.Е. Селективное твердофазное восстановление железа в фосфористых оолитовых рудах. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):479–484. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-479-484>

SELECTIVE SOLID-PHASE REDUCTION OF IRON IN PHOSPHOROUS OOLITE ORES

B. Suleimen[✉], S. P. Salikhov, F. Sh. Sharipov, V. E. Roshchin

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

[✉ bakysuleimen@mail.ru](mailto:bakysuleimen@mail.ru)

Abstract. Selective solid-phase reduction of iron and phosphorus in oolite ores of the Lisakovsky and Ayat deposits was experimentally studied. Using X-ray phase analysis, the phase composition of the initial ores and samples after reduction roasting was determined. Goethite, magnetite and quartz were found in the ores of both deposits. Phosphorus in the ore of the Ayat deposit is in the form of aluminum phosphate and iron hydrophosphate, and in the samples of the Lisakovsky ore – as a component of calcium hydrophosphate. Experiments on reduction roasting were carried out in a resistance furnace at 1000 °C with holding time of 5 h. After roasting in CO atmosphere, α -Fe appears in the samples, while phosphorus remains as a component of iron, calcium and aluminum phosphates. After roasting in a mixture with graphite, phosphorus is reduced by solid carbon from iron and calcium phosphates and passes into metal, but remains as a component of aluminum phosphate. Studies using microx-ray diffraction analysis show that phosphorus content in the metal phase after reduction with solid carbon is 2.0 – 3.5 at. %. When CO is reduced in the atmosphere, phosphorus in the metallic phase is practically not detected. At the same time, the amount of residual iron in the oxide phase after carbon monoxide reduction significantly exceeds the amount of iron after reduction in a mixture with carbon. The experimental results confirm the possibility of selective reduction of iron by carbon oxide CO without phosphorus reduction.

Keywords: oolitic iron ore, reduction roasting, carbon monoxide, selective reduction, metallization, metallic iron, phosphorus

For citation: Suleimen B., Salikhov S.P., Sharipov F.Sh., Roshchin V.E. Selective solid-phase reduction of iron in phosphorous oolite ores. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):479–484. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-479-484>

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом производства черных металлов и применением руд с низким содержанием железа комплексное использование минерального сырья в черной металлургии становится все более актуальным [1–3]. В последние годы пристальное внимание уделяется вопросам извлечения [4–6] и переработки [7] железа из оолитовых железных руд с повышенным содержанием фосфора, а также вопросам обогащения [8] и дефосфорации [9] этих руд. Огромные запасы оолитовых руд имеются в странах Азии [10; 11], Африки [12; 13], Европы и Северной Америки [13–15]. К этому же типу относятся и руды Аятского и Лисаковского месторождений. Руды этих двух крупных месторождений Казахстана имеют близкое содержание железа, но отличаются содержаниями фосфора, ванадия и алюминия.

Рыхлая часть аятских руд состоит из обломков оолитов, микрозерен кварца и глинозема, а кусковая часть – из связанных глинисто-цементной массой оолитов [16]. Среднее содержание железа по месторождению составляет 37,1%. Руды содержат 16,4% SiO₂, 6% Al₂O₃ и 0,37% P. Лисаковские руды представляют собой рыхлую смесь оолитов бурого железняка и зерен кварцевого песка с содержанием железа от 30 до 40% и повышенным (до 0,8%) содержанием фосфора [17]. Обогащение таких руд требует использования сложных и затратных схем, при этом фосфор не удаляется, что влияет на технологию металлургического передела. В доменной печи, где происходит обжиг (в шахте) и плавление

(в горне) в восстановительной атмосфере, фосфор полностью восстанавливается и переходит в металл. Удаление фосфора из чугуна в ковшах или сталеплавильных агрегатах приводит к дополнительным затратам на материалы, энергию и потерю времени. Таким образом, дефосфорация до или в процессе производства чугуна является важным этапом при использовании высокофосфористых оолитовых руд.

В работах [18–20] была изучена возможность селективного твердофазного восстановления железа в рудах Аятского месторождения. Согласно результатам этих исследований, селективное восстановление железа может быть достигнуто при восстановлении оксидом углерода при температуре 1000 °С.

Цель настоящей работы заключается в сравнительном исследовании процесса твердофазного селективного восстановления железа без восстановления фосфора в оолитовых рудах Аятского и Лисаковского месторождений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали образцы оолитовых железных руд Аятского и Лисаковского месторождений. Эксперименты проводились в закрытой печи Таммана с графитовым нагревателем, что обеспечивало создание восстановительной атмосферы в объеме печи. Согласно методике расчета [21] равновесный состав газовой фазы в рабочем пространстве печи с графитовым нагревателем при температуре 1000 °С и давлении 0,1 МПа составлял 34,58% CO, 0,07% CO₂, 65,35% N₂.

В рабочий объем печи установили 4 корундовых тигля (рис. 1), в которых находились образцы руды размером от 0,4 до 1,0 мм. Образцы руды в верхних тиглях взаимодействовали с оксидом CO газовой фазы, а в нижних тиглях находились в смеси с порошком графита и взаимодействовали также с твердым углеродом. Печь нагревали до температуры 1000 °С в течение 60 мин и выдерживали при этой температуре 5 ч. Температуру контролировали с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20. При выборе температуры и времени выдержки опирались на результаты предыдущих экспериментов [18–20].

По окончании выдержки тигли с образцами охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Для удаления остатков углерода рассеивали смесь образцов с порошком графита и отбирали образцы для микро-рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов.

Часть образцов заливали эпоксидной смолой, после чего их шлифовали и полировали. Полученные шлифы исследовали на электронном микроскопе JSM-6460LV

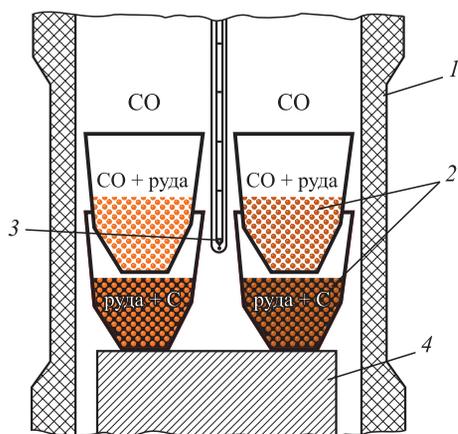


Рис. 1. Схема расположения тиглей с образцами руд в рабочем пространстве печи Таммана:

1 – графитовый нагреватель; 2 – тигли с образцами;
3 – термопара; 4 – подставка

Fig. 1. Layout of crucibles with ore samples in working space of the Tamman furnace:

1 – graphite heater; 2 – crucibles with samples;
3 – thermocouple; 4 – stand

фирмы JEOL с использованием энергодисперсионного анализатора фирмы Oxford Instruments для определения элементного состава в точках и по площади методом микрорентгеноспектрального анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных и металлизированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Полученные дифрактограммы расшифровывались с помощью программы Match! 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 показаны результаты РФА образцов исходных руд. Оба образца содержат гетит FeO(OH), магнетит Fe₃O₄ и кварц SiO₂. В руде Аятского месторождения фосфор присутствует в виде фосфата алюминия AlPO₄ и гидрофосфата железа FePO₄·2H₂O, а в образцах лисаковской руды – в составе гидрофосфата кальция CaHPO₄·2H₂O.

На рис. 3 представлены результаты РФА образцов после восстановительного обжига. На дифрактограмме образцов, восстановленных в атмосфере оксида СО

(рис. 3, а), наблюдается большее количество пиков и, соответственно, количество присутствующих фаз выше по сравнению с образцами, обожженными в контакте с порошком графита (рис. 3, б).

По результатам РФА во всех образцах присутствуют α-железо, магнетит Fe₃O₄, кварц SiO₂ и берленит AlPO₄. В образцах, обожженных в атмосфере СО, фосфор присутствует в составе фосфатов железа и кальция, в виде FeP₂O₇ и FePO₄, CaP₂O₆ и Ca₃(PO₄)₂ (рис. 3, а), в то время как в образцах, контактировавших с углеродом, фосфатов железа и кальция нет. В лисаковской руде обнаруживается оксид кальция СаО (рис. 3, б).

Исследование шлифов обожженных руд показало, что как в контакте с углеродом, так и в атмосфере СО металлическая фаза железа образовалась и на поверхности, и внутри частиц руды (рис. 4), но восстановление твердым углеродом привело к образованию более четко очерченных плотных металлических структур (рис. 4, з).

В таблице представлены усредненные результаты микрорентгеноспектрального анализа содержания эле-

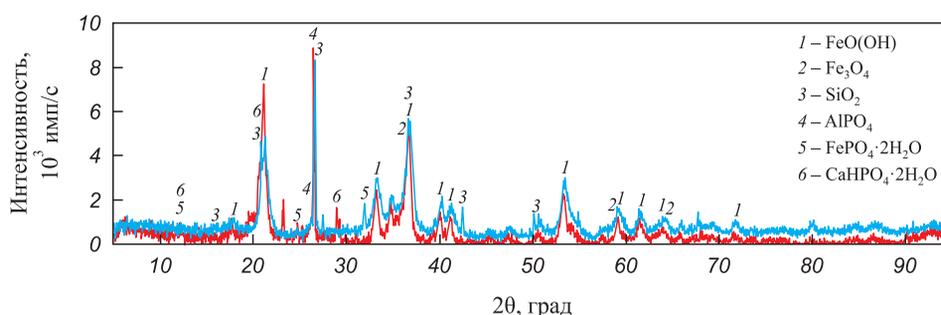


Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходных руд Лисаковского (—) и Аятского (—) месторождений

Fig. 2. Diffractograms of samples of initial ores from Lisakovskiy (—) and Ayat (—) deposits

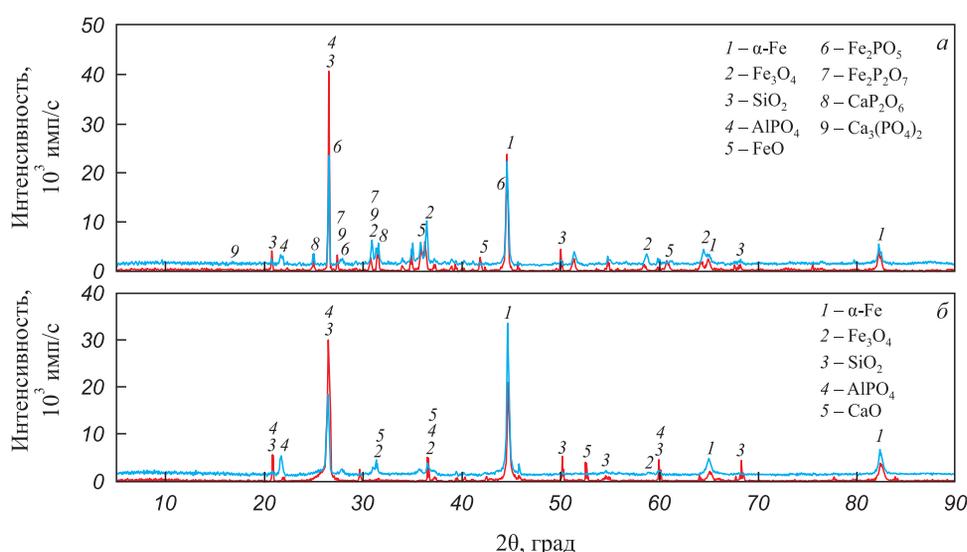


Рис.3. Дифрактограммы руд Лисаковского (—) и Аятского (—) месторождений после восстановительного обжига в атмосфере СО (а) и в контакте с твердым углеродом (б)

Fig.3. Diffractogram of the ores from Lisakovskiy (—) and Ayat (—) deposits after reduction roasting in CO atmosphere (a) and in contact with solid carbon (b)

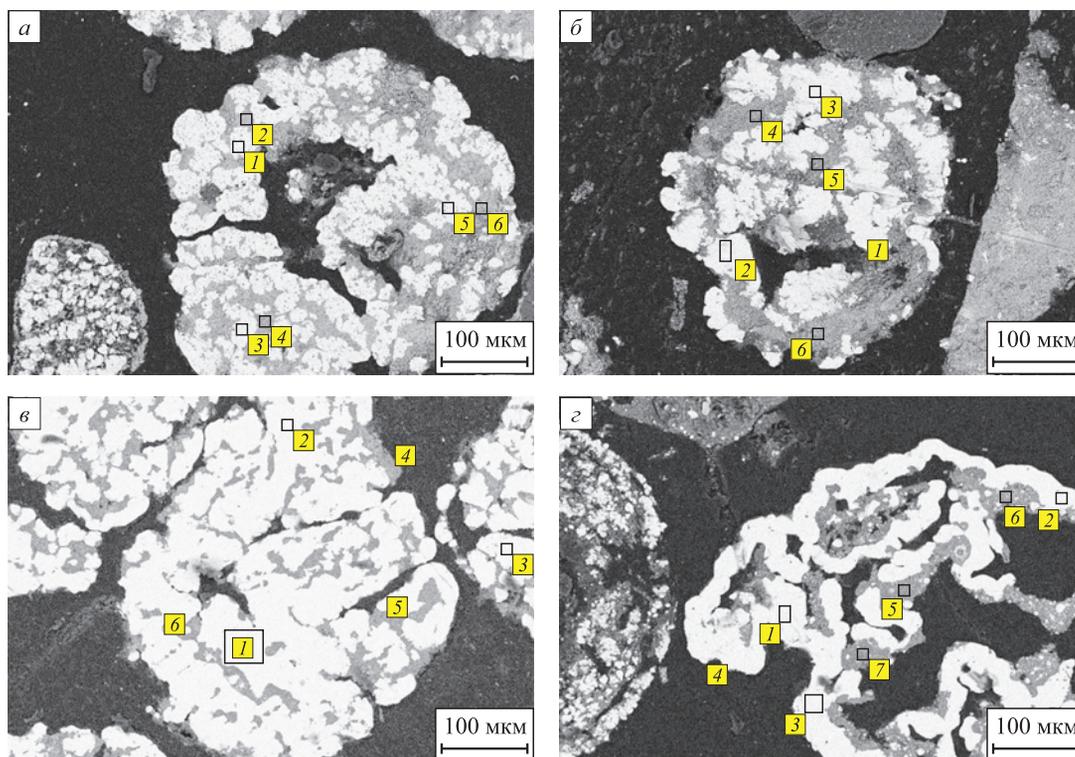


Рис. 4. Распределение металлических и неметаллических фаз в образцах руд Лисаковского (а, в) и Аятского (б, з) месторождений после восстановительного обжига в атмосфере CO (а, б) и в контакте с углеродом (в, з)

Fig. 4. Distribution of metallic and non-metallic phases in the samples of ores of Lisakovskiy (a, в) and Ayat (б, з) deposits after reduction roasting in CO atmosphere (a, б) and in contact with carbon (в, з)

Среднее содержание элементов по результатам анализа металлизированных образцов

Average content of elements according to results of the metallized samples analysis

Точки/участки анализа	Содержание элементов, % (ат.)							
	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe
Спектр 1, 3, 5 (рис. 4, а)	–	–	–	–	0,1	–	–	99,9
Спектр 2, 4, 6 (рис. 4, а)	63,0	0,4	10,0	5,3	1,6	0,1	0,3	19,3
Спектр 1, 2, 3 (рис. 4, б)	–	–	–	–	0,1	–	–	99,9
Спектр 4, 5, 6 (рис. 4, б)	61,8	1,1	10,1	6,2	1,2	0,6	0,4	18,6
Спектр 1, 2, 3 (рис. 4, в)	–	–	–	–	3,5	–	–	96,5
Спектр 4, 5, 6 (рис. 4, в)	63,5	2,2	15,3	11,5	0,5	1,6	0,7	4,7
Спектр 1, 2, 3, 4 (рис. 4, з)	–	–	–	–	2,0	–	–	98,0
Спектр 5, 6, 7 (рис. 4, з)	63,5	1,3	15,3	9,2	0,2	2,8	0,6	7,1

ментов в точках и участках анализа в образцах металлизированных руд. Например, по результатам анализа участков 1, 3, 5 (рис. 4, а) среднее содержание фосфора составляет 0,1 %, железа – 99,9 % (ат.).

После обжига в контакте с углеродом в образцах обоих месторождений железо почти полностью восстанавливается (содержание в остаточных оксидах составляет 5 – 7 %), в то время как при восстановлении в атмосфере CO содержание железа в оксидной фазе сохраняется примерно на уровне 20 %. При этом в железе, восстановленном в атмосфере CO, содер-

жание фосфора в металле не превышает 0,1 %, тогда как после восстановления железа твердым углеродом содержание фосфора составляет 2,5 – 3,0 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты РФА показали, что исходные руды состоят из фаз гетита, магнетита, гидрофосфатов железа, кальция, кварца, фосфата алюминия. Во всех металлизированных образцах гетит исчезает, появляется фаза α-железа, а также остается фаза SiO₂. Фосфор в образцах после вос-

становления в атмосфере СО присутствует в виде соединений CaP_2O_6 или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 или FeP_2O_7 и AlPO_4 , в то время как в образцах, восстановленных углеродом, фосфор остается только в фазе AlPO_4 . Фосфор в таких условиях восстанавливается из фосфатов кальция и железа и переходит в металл. Полученные результаты подтверждаются исследованием образцов на электронном микроскопе после восстановительного обжига. В образцах Аятского и Лисаковского месторождений после восстановления в атмосфере СО фосфор практически не восстановился, но в смеси с твердым углеродом фосфор восстанавливается и обнаруживается микрорентгеноспектральным анализом в металлической фазе.

Повышенное содержание фосфора в лисаковской руде не повлияло на ранее выявленные закономерности его восстановления, а только подтвердило полученные результаты. Таким образом, оксид углерода не восстанавливает фосфор из соединений оолитовых руд, но фосфор восстанавливается твердым углеродом.

Полученные результаты подтверждают возможность селективного восстановления железа оксидом углерода в оолитовых рудах с высоким содержанием фосфора разных месторождений.

Выводы

Лисаковские и Аятские оолитовые руды близки по содержанию железа, но отличаются содержанием фосфора, который связан в гидрофосфаты кальция, железа и фосфаты алюминия. При температуре 1000 °С и выдержке в течении 5 ч оксид углерода не восстанавливает фосфор из гидрофосфатов железа и кальция, а также из фосфатов алюминия. При тех же условиях в контакте с твердым углеродом фосфор полностью восстанавливается и переходит в металлическую фазу из гидрофосфатов кальция и железа, но не восстанавливается из фосфата алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Smirnov K.I., Gamov P.A. Pyro-metallurgical processing of ilmenite concentrate with production of iron and titanium oxides. *Solid State Phenomena*. 2021;316:385–389. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.385>
- Smirnov K., Gamov P.A. Specific features of metal reduction from ilmenite concentrate. *AIP Conference Proceedings*. 2022;2456(1):020052. <https://doi.org/10.1063/5.0074718>
- Kosdauletov N.K., Roshchin V.R. Solid-phase reduction and separation of iron and phosphorus from manganese oxides in ferromanganese ore. *Defect and Diffusion Forum*. 2021;410:281–286. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.281>
- Li K., Ni W., Zhu M., Zheng M., Li Y. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2011;18(8):9–13. [http://doi.org/10.1016/S1006-706X\(11\)60096-4](http://doi.org/10.1016/S1006-706X(11)60096-4)
- Sun Y.S., Han Y.X., Gao P., Wang Z.H., Ren D.Z. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013;20(5):411–419. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0744-1>
- Zhou W., Han Y., Sun Y., Gao P., Li Y. Review of research on iron extraction and phosphorus reduction of high phosphorus oolitic hematite. *Metal Mines*. 2019;(2):10–11. <https://doi.org/10.19614/j.cnki.jsks.201902002>
- Zhou W., Han Y., Sun Y., Gao P., Li Y. Recycling iron from oolitic hematite via microwave fluidization roasting and magnetic separation. *Minerals Engineering*. 2021;164:106851. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106851>
- Chandio A.D., Channa I.A., Shaik A.A., Madad S., Rizvi S.B.H., Shah A.A., Alhazaa A. Beneficiation of low-grade Dilband iron ore by reduction roasting. *Metals*. 2023;13(2):296. <https://doi.org/10.3390/met13020296>
- Wu S., Sun T., Kou J., Xu H. A new iron recovery and dephosphorization approach from high-phosphorus oolitic iron ore via oxidation roasting-gas-based reduction and magnetic separation process. *Powder Technology*. 2023;413:118043. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118043>
- Manieh A.A. Oolite liberation of oolitic iron ore, Wadi Fatima, Saudi Arabia. *International Journal of Mineral Processing*. 1984;13(3):187–192. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90002-4)
- Abro M.M., Pathan A.G., Mallah A.H. Liberation of oolitic hematite grains from iron ore. *Mehran University Research, Journal of Engineering Technology*. 2011;30:329–338.
- El Sharkawi M.M., Mesaed A., Mortada M.E. *Stratigraphic Setting and Paleoenvironment of the Coniacian-Santonian Ironstones of Aswan, South Egypt*. 1996.
- Champetier Y., Hamdadou E., Hamdadou M. Examples of biogenic support of mineralization in two oolitic iron ores-Lorraine (France) and Gara Djebilet (Algeria). *Sedimentary Geology*. 1987;51(3-4):249–255. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(87\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0037-0738(87)90050-9)
- Тигунов Л.П., Ануфриева С.И., Броницкая Е.С., Кривоконева Г.К., Соколова В.Н., Аликберов В.М., Сладкова Г.А., Файнштейн Г.Г., Паровинчак М.С. Современные технологические решения переработки железосодержащих руд Бакчарского месторождения. *Разведка и охрана недр*. 2010;(2):37–43. Tiginov L.P., Anufrieva S.I., Bronitskaya E.S., Krivokoneva G.K., Sokolova V.N., Alikberov V.M., Sladkova G.A., Fainshtein G.G., Parovinchak M.S. Modern technological decisions of processing ferriferous ores of the Bakcharysky deposit. *Razvedka i okhrana neдр*. 2010;(2):37–43. (In Russ.).
- Özdemir Ö., Deutsch E.R. Magnetic properties of oolitic iron ore on Bell Island, Newfoundland. *Earth and Planetary Science Letters*. 1984;69(2):427–441. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90201-2](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90201-2)
- Сулеймен Б., Салихов С.П., Рощин В.Е. Изучение железных руд Аятского месторождения оолитового типа. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022;(10-1):50–58. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_101_0_50
- Suleimen B., Salikhov S.P., Roshchin V.E. Study of the iron ores of the Ayat deposit of the oolite-type. *Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. 2022;(10-1):50–58. (In Russ.). https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_101_0_50

17. Каскатаева К.Б., Кряжева Т.В., Садчиков А.В., Дьяконов В.В. Характеристика руд Лисаковского месторождения с целью их комплексной переработки. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2021;332(5):7–16.
Kaskataeva K.B., Kryazheva T.V., Sadchikov A.V., D'yakonov V.V. Characteristics of ores of the Lisakovsky deposit for their complex processing. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*. 2021;332(5):7–16. (In Russ.).
18. Салихов С.П., Сулеймен Б., Роцин В.Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовой руды. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020;63(7):560–567. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>

- Salikhov S.P., Suleimen B., Roshchin V.E. Selective reduction of iron and phosphorus from oolite ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020;63(7):560–567. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-7-560-567>
19. Suleimen B., Salikhov S.P. Behavior of extrusion briquettes (Brex) and pellets from oolite iron ore in solid-phase metallization. *AIP Conference Proceedings*. 2022;2456(1):020054. <https://doi.org/10.1063/5.0075188>
20. Suleimen B., Salikhov S.P. Metallization of oolitic iron ore after oxidation firing. *Solid State Phenomena*. 2021;316:390–395. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.390>
21. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. *Термодинамика металлургических процессов и систем*. Москва: ИД МИСиС; 2009:520.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Бакыт Сулеймен, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет
ORCID: bakysuleimen@mail.ru
E-mail: 0000-0001-9306-1045

Семен Павлович Салихов, к.т.н., доцент кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: salikhovsp@susu.ru
E-mail: 0000-0002-8818-0450

Фарход Шукурович Шарипов, магистрант кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: saripovf17@mail.ru

Василий Ефимович Роцин, д.т.н., профессор кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0000-0003-3648-8821
E-mail: roshchinve@susu.ru

Bakyt Suleimen, Research Associate of the Research Laboratory “Hydrogen Technologies in Metallurgy”, South Ural State University
ORCID: bakysuleimen@mail.ru
E-mail: 0000-0001-9306-1045

Semen P. Salikhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Pyrometallurgical and Foundry Technologies, South Ural State University
ORCID: salikhovsp@susu.ru
E-mail: 0000-0002-8818-0450

Farkhod Sh. Sharipov, MA Student of the Chair of Pyrometallurgical and Foundry Technologies, South Ural State University
E-mail: saripovf17@mail.ru

Vasilii E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Pyrometallurgical and Foundry Technologies, South Ural State University
ORCID: 0000-0003-3648-8821
E-mail: roshchinve@susu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Б. Сулеймен – аналитический обзор, проведение экспериментов, определение химического и фазового составов образцов, подготовка текста и иллюстраций статьи.

С. П. Салихов – постановка и решение задачи, анализ результатов эксперимента, редактирование текста и иллюстраций.

Ф. Ш. Шарипов – графическое оформление полученных результатов, проведение экспериментов.

В. Е. Роцин – научное руководство исследованиями, формирование цели исследования и выводов по результатам экспериментов.

B. Suleimen – analytical data review, conducting experiments, determining chemical and phase composition of the samples, preparing the text and illustrations.

S. P. Salikhov – statement and solution of the task, analysis of the experimental results, editing of the text and illustrations.

F. Sh. Sharipov – graphic presentation of the results, conducting experiments.

V. E. Roshchin – scientific guidance, formation of the goal of the study and conclusions based on the experimental results.

Поступила в редакцию 14.03.2023
После доработки 19.06.2023
Принята к публикации 28.06.2023

Received 14.03.2023
Revised 19.06.2023
Accepted 28.06.2023

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ
ОБОРУДОВАНИИ, ТЕХНОЛОГИЯХ И МАТЕРИАЛАХINNOVATION IN METALLURGICAL
INDUSTRIAL AND LABORATORY EQUIPMENT,
TECHNOLOGIES AND MATERIALS

УДК 621.746+621.771

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-485-491

Оригинальная статья
Original article

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ ЗАГОТОВКА – ОПРАВКА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТАЛЬНОЙ ПОЛОЙ ЗАГОТОВКИ НА УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ. Часть 1

О. С. Лехов¹, А. В. Михалев², С. О. Непряхин³

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

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

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

✉ MXLehov38@yandex.ru

Аннотация. Приводится обоснование актуальности получения непрерывнолитых стальных трубных полых заготовок с позиции улучшения качества труб из углеродистых и легированных сталей. Представлена оценка качества внутренней поверхности труб, прокатанных из стальных сплошных трубных заготовок. Предлагается новая технология получения стальных трубных полых заготовок на ресурсосберегающей установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Приводится фотография участка непрерывного литья и деформации ОАО «Уральский трубный завод», показана опытная установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Статья содержит результаты теоретического исследования напряженно-деформированного состояния оправки и участков трубной заготовки при обжатии ее бойками установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. В статье рассматривается общая модель системы кристаллизатор – бойки. Приведены исходные данные для расчета, размеры поллой трубной заготовки и описание калибровки бойков для обжатия стальной поллой заготовки. Рассматривается температурное поле поллой заготовки. Для моделирования напряженно-деформированного состояния металла в очагах деформации и оправке рассматриваются четыре контактные пары. Излагается методика расчета с использованием метода конечных элементов и приводятся размеры конечного элемента в очагах деформации поллой заготовки. Установлены величины и закономерности изменения перемещений металла и осевых напряжений в очагах деформации при получении стальных поллых заготовок на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации (бойки выполнены по постоянному радиусу). Авторы дают оценку напряженного состояния металла в очагах деформации с позиции улучшения качества стальных поллых заготовок при получении на установке непрерывного литья и деформации.

Ключевые слова: установка, непрерывное литье, боек, деформация, поллая заготовка, напряжение, конечный элемент

Для цитирования: Лехов О.С., Михалев А.В., Непряхин С.О. Напряженное состояние системы заготовка – оправка при получении стальной поллой заготовки на установке непрерывного литья и деформирования. Часть 1. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):485–491. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-485-491>

STRESS STATE OF BILLET – MANDREL SYSTEM DURING PRODUCTION OF HOLLOW STEEL BILLET IN A UNIT OF CONTINUOUS CASTING AND DEFORMATION. PART 1

O. S. Lekhov¹, A. V. Mikhalev², S. O. Nepryakhin³

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

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

³ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (28 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

✉ MXLehov38@yandex.ru

Abstract. The substantiation of the relevance of obtaining continuous cast steel pipe hollow billet is given from the position of improving the quality of pipes made of carbon and alloy steels is given. The article presents an assessment of the quality of the inner surface of pipes made of solid steel pipe billet. A new technology is proposed for the production of hollow steel pipe billets on a resource-saving unit of combined continuous casting and deformation. The photo of the continuous casting and deformation section of JSC Ural Pipe Plant is given, where a pilot unit of combined continuous casting and deformation is installed. The paper presents the results of a theoretical study of stress-strain state of the mandrel and sections of a pipe billet when it is compressed by the strikers of the unit of combined continuous casting and deformation. The authors discuss the general model of the mold – striker system. The initial data on calculation, dimensions of the hollow pipe billet and a description of the calibration of strikers for compression of a hollow steel billet are given. The temperature field of a hollow billet was determined. To simulate the stress-strain state of the metal in the roll pass and the mandrel, four contact pairs were considered. Calculations were made by the finite element method. The dimensions of the final element in the roll pass of hollow billet were determined. The authors established the values and patterns of changes in metal displacements and axial stresses in the roll pass during the production of hollow steel billets in the unit of combined continuous casting and deformation (strikers are made along a constant radius). The stress state of metal in the roll pass was assessed from the standpoint of improving the quality of hollow steel billets.

Keywords: unit, continuous casting, anvil, deformation, hollow billet, stress, finite element

For citation: Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Nepryakhin S.O. Stressed state of the billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):485–491.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-485-491>

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением выпуска и расширением сортамента бесшовных труб и повышением требований к их качеству особенно актуальны исследования по разработке новых способов и установок для получения непрерывнолитых трубных полых заготовок из углеродистых и легированных сталей. Установлено, что качество внутренней поверхности труб, полученных из полых заготовок, более высокое по сравнению с качеством труб, прокатанных из сплошных заготовок. Это объясняется тем, что в непрерывнолитой полых заготовке ликвационные зоны и усадочная рыхлость расположены внутри ее стенки, тогда как в сплошной заготовке они сосредоточены в осевой зоне.

Для промышленной реализации разработана новая технология получения стальных трубных полых заготовок на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации (рис. 1) [1 – 3].

Предлагаемая технология включает формирование в неразъемном медном кристаллизаторе стальной кольцевой оболочки со стенкой с жидкой фазой, смыкание бойками корочек стенки с вытеснением из нее жидкой фазы, обжатие затвердевшей стенки оболочки калиброванными бойками по всему периметру за один проход и калибровку готовой полых заготовки.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА

Для оценки новой технологии получения стальных полых заготовок и выбора основных параметров установки проведено теоретическое исследование. Общая модель кристаллизатора, бойка, оправки и корочек стенки полых заготовки представлены на рис. 2. Приведены размеры очагов деформации при гибке и обжатии бойками стенки полых заготовки, калибрующего участка и оправки. Для этой цели необходимо определить напряженно-деформированное состояние (НДС)

металла в очагах деформации при гибке и обжатии стенки полых заготовки, а также напряжения в оправке при получении на установке стальной полых заготовки.

Для расчета НДС решали упругопластическую контактную задачу с учетом больших перемещений и деформаций [4 – 6].

Расчет выполнен методом конечных элементов в многофункциональном пакете ANSYS 15.0 [7 – 9]. На рис. 2 представлен общий вид элементов установки совмещенного процесса непрерывного литья и дефор-



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

Fig. 1. Unit of continuous casting and deformation:
1 – induction furnace; 2 – DC electric motor;
3 – synchronizer geared system; 4 – bed

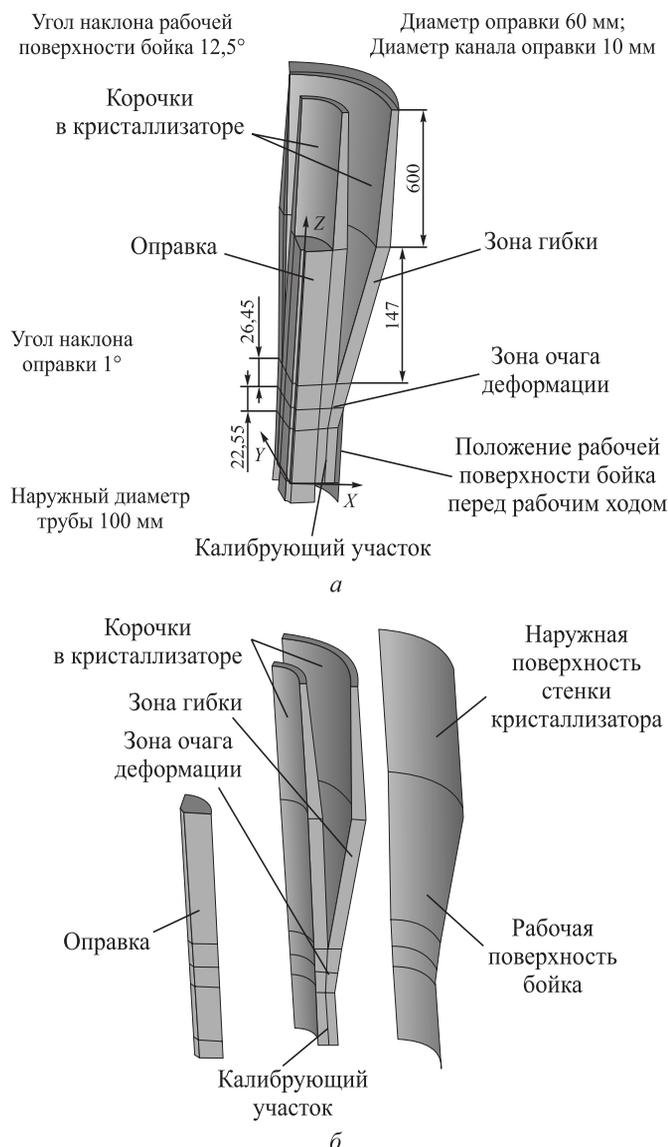


Рис. 2. Геометрия оправки, корочек в кристаллизаторе, зоны гибки, очага деформации и бойка: а – общая модель; б – элементы модели

Fig. 2. Geometry of the mandrel, crusts in the mold, bending zone, roll pass, and striker а – general model; б – model elements

мации, входящих в модель для расчетов. Наружный диаметр трубы составляет 100 мм; диаметр оправки – 60 мм; внутреннего канала оправки – 10 мм; длина калибрующего участка – 60 мм; очага деформации – 49 мм; толщина корочек в зоне гибки – 15 мм; жидкой фазы между корочками (где действует ферростатическое давление) принята равной 30 мм; угол наклона рабочей поверхности бойка – 12,5°; наклона оправки – 1°. Температура внутренней поверхности оболочек трубной заготовки (со стороны действия ферростатического давления) составляет 1450 °С, наружной поверхности оболочек (в зоне контакта с оправкой, стенками кристаллизатора и бойками) – 1200 °С. По толщине оправки и оболочек температура меняется по логарифмическому

закону. Температура трубной заготовки в зоне входа в боек принята равной 1200 °С, а после выхода из бойков – 1000 °С. Угловая скорость эксцентриковых валов 40 об/мин. При такой скорости эксцентрикового вала время контакта заготовки с бойками при рабочем ходе составляет 0,375 с, а время паузы – 1,125 с. Материал оправки и трубной заготовки принят упругопластическим; бойка – упругим. Материал оправки и бойка – сталь марки 4Х4ВМФС; заготовки трубы – сталь марки 09Г2С. Зависимости модуля упругости и сопротивления пластической деформации от степени, скорости деформации и температуры для рассматриваемой стали представлены в работе [1], в которой графики приведены для диапазона температур 1200 – 1450 °С.

Для расчета НДС оправки и участков трубной заготовки при обжатии ее бойками, совершающими движение по траектории эксцентрикового вала, разработана конечно-элементная модель [10 – 12]. В модель для расчета входят корочки заготовки трубы внутри кристаллизатора, стенки кристаллизатора, контактирующие с корочками в кристаллизаторе, оправка, участок гибки, очаг деформации и боек. При этом корочки внутри кристаллизатора, оправка, участок гибки и очаг деформации представляют собой объемные тела. Материал оправки, корочек внутри кристаллизатора, участок гибки, очаг деформации и зона калибрующего участка приняты упругопластическими. В модели боек и стенки кристаллизатора приняты абсолютно жесткими, что позволило снизить размерность задачи [13 – 16]. Основные размеры элементов модели приведены на рис. 2. В сетке конечных элементов использованы элементы SOLID185, CONTA 174 и TARGE 170. Размер конечного элемента в зоне гибки, очага деформации и зоне калибрующего участка принят равным 1 мм, в остальных зонах – 2 мм.

Для моделирования НДС оправки, зоны гибки и очага деформации созданы четыре контактные пары: между оправкой и зоной гибки и очага деформации; между внутренней корочкой заготовки в кристаллизаторе и стенкой кристаллизатора; между наружной корочкой заготовки в кристаллизаторе и стенкой кристаллизатора; между участком зоны гибки, зоной очага деформации и рабочей поверхностью бойка.

В силу симметрии расчет проводился для четверти элементов, входящих в модель для расчета. При этом на поверхностях симметрии задавались кинематические граничные условия (отсутствие нормальных перемещений). Моделировали обжатие заготовки бойком на 5 мм (перемещение бойка на –5 мм по оси X) с одновременным опусканием бойка на 5 мм (перемещение бойка на –5 мм по оси Z).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета приведены по линиям через точки (рис. 3), расположенным в плоскости $Y = 0$.

Усилие обжатия бойка по оси X составляет 722 МПа, по оси Y – 399 МПа, усилие вытягивания по оси Z – 42 МПа.

Результаты расчета представлены в таблице (приведены конкретные значения перемещений и напряжений в точках 1 – 15). Поскольку максимумы и минимумы параметров не всегда находятся в точках 1 и 15, то дополнительно приведены также максимальные и минимальные перемещения и напряжения вдоль этих трех линий.

Характер напряжений в очагах деформации в направлении трех осей координат (SX , SY , SZ) показан на рис. 4 (обжатие заготовки бойком на 5 мм с одновременным опусканием последнего на 5 мм; рабочая поверхность бойка по постоянному радиусу).

Из эпюр осевых напряжений следует, что по мере обжатия бойками полой заготовки на их контактной поверхности в точке 3 возникает максимальное сжимающее напряжение SX , равное –147,9 МПа, при этом напряжения SY и SZ значительно ниже и равны –102,2 и –86,4 МПа (рис. 4). Наибольшее касательное напря-

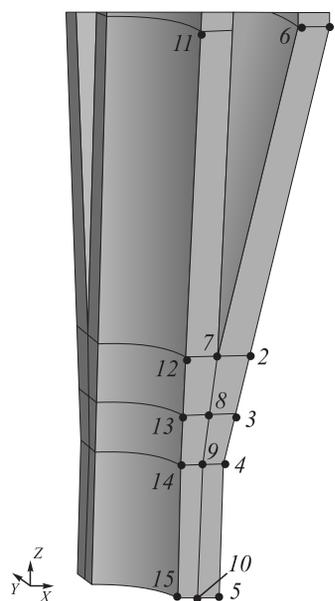


Рис. 3. Положение точек для представления результатов расчета

Fig. 3. Position of the points to represent the calculation results

Результаты расчета перемещений и напряжений

Results of calculation of displacements and stresses

Точка	Перемещение, мм		Напряжение, МПа			
	UX	UZ	SX	SY	SZ	SXZ
Результаты по линии, проходящей через точки 1 – 5						
1	-3,2	0,8	-0,5	-32,8	-7,0	-0,5
2	-4,1	-1,1	-91,2	-42,0	-3,1	-6,8
3	-5,0	-4,8	-147,9	-102,2	-86,4	-19,8
4	-0,2	-5,2	-0,2	19,8	17,5	-0,1
5	0	-5,2	-1,7	-8,7	-0,7	0,3
Min по линии 1 – 5	0	1,1	0,2	22,7	24,1	16,1
Max по линии 1 – 5	-5,0	-5,2	-147,9	-102,2	-105,4	-22,9
Результаты по линии, проходящей через точки 6 – 10						
6	-3,3	1,8	0,6	-3,6	11,9	3,0
7	-2,0	-0,1	-83,5	-39,9	-32,3	-6,8
8	-2,9	-3,7	-164,6	-89,0	-53,0	-4,2
9	-0,4	-5,5	-37,8	-19,4	-26,9	-17,2
10	0	-5,2	-8,8	-6,9	0,1	-0,2
Min по линии 6 – 10	0	1,8	0,9	13,7	13,7	3,8
Max по линии 6 – 10	-4,0	-5,5	-164,6	-89,6	-56,3	-20,9
Результаты по линии, проходящей через точки 11 – 15						
11	0	0,2	0	-1,0	-7,9	-0,1
12	-0,1	0	-94,4	-68,3	-60,2	25,2
13	-0,2	-1,4	-175,5	-116,4	-102,4	-44,6
14	0	-5,2	-48,6	-16,1	-14,1	-14,5
15	0	-5,2	-15,7	-10,0	-0,1	-4,5
Min по линии 11 – 15	0	0,6	0	10,9	1,6	25,2
Max по линии 11 – 15	-0,2	-5,3	-179,0	-116,4	-102,4	-49,9

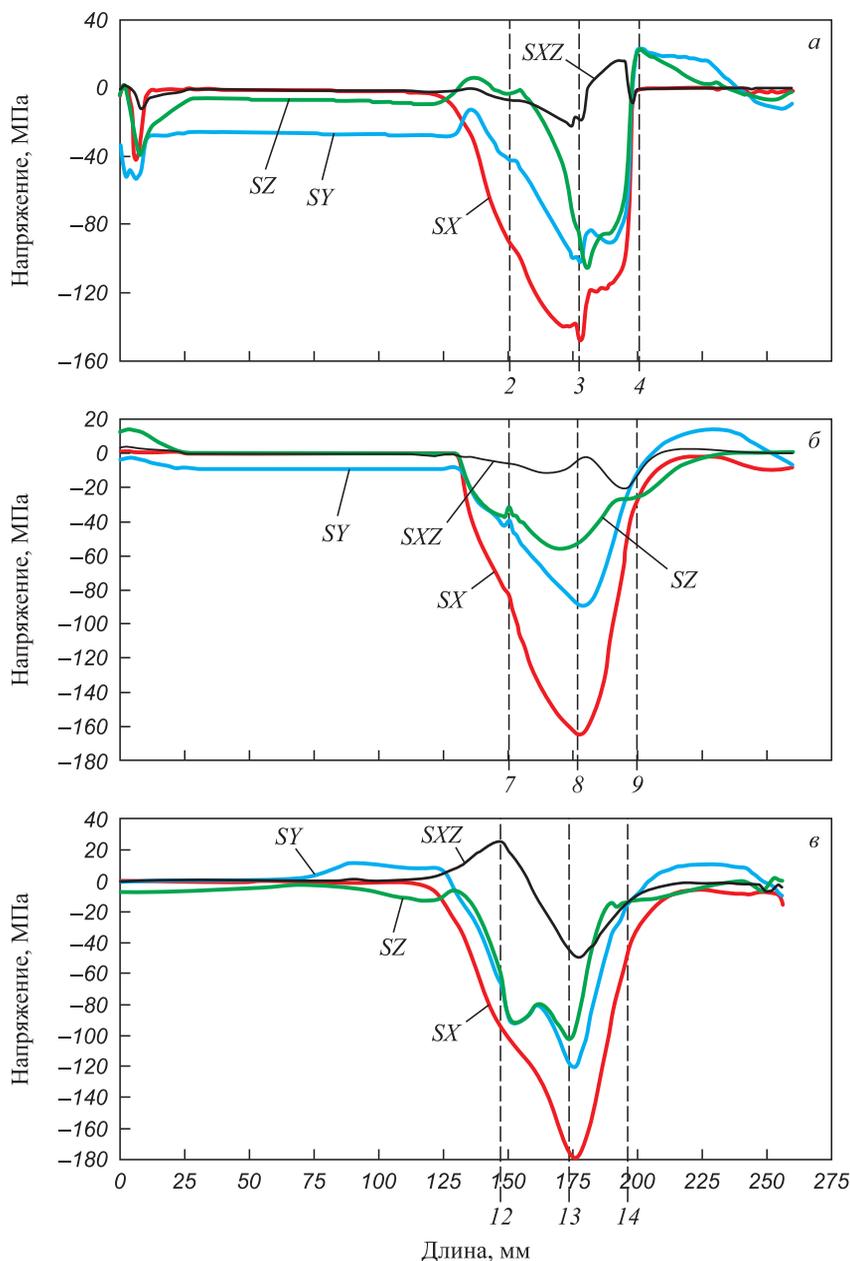


Рис. 4. Характер напряжений по линии, проведенной через точки 1 – 5 (а), 6 – 10 (б) и 11 – 15 (в)

Fig. 4. Nature of stresses along the line drawn through points 1 – 5 (a), 6 – 10 (b) and 11 – 15 (v)

жение *SXZ* в точке 3 составляет 19,8 МПа. По линии смыкания корочек стенки полой заготовки характер осевых напряжений изменяется, наибольшее значение, равное –164,6 МПа, имеет напряжение *SX* в точке 8, при этом по другим осям координат напряжения значительно меньше (рис. 4, б, таблица). Следует отметить, что максимальные осевые напряжения *SX*, *SY*, *SZ* фиксируются на контактной поверхности заготовки с оправкой в точке 13 (–179,0; –116,4 и –102,4 МПа) (рис. 4, в). Также в этой точке возникает максимальное касательное напряжение (44,6 МПа).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что при циклической деформации бойками затвердевшей стенки оболочки из стали в ней возникают высокие

(до –179,0 МПа) сжимающие напряжения по трем осям координат. Стенка оболочки при ее обжати калиброванными бойками находится практически в условиях всестороннего сжатия, что особенно важно при обработке непрерывнолитого металла для получения стальных полых заготовок высокого качества [17 – 20].

Выводы

Изложена новая технология получения стальных полых заготовок на ресурсосберегающей и компактной установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации. Определены закономерности распределения перемещений металла и осевых напряжений

в очагах циклической деформации при получении на установке стальных полых заготовок. Установлено, что металл при деформации стенки полой заготовки находится в условиях всестороннего сжатия, что способствует получению стальных трубных заготовок высокого качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Лехов О.С., Михалев А.В. *Установка непрерывного литья и деформации для производства стальных листов и сортовых заготовок*. Москва: Вологда: Инфра-Инженерия; 2021:304.
2. Лехов О.С., Гузанов Б.Н., Лисин И.В., Билалов Д.Х. Исследование совмещенного процесса непрерывной разливки и циклической деформации для получения листов из стали. *Сталь*. 2016;(1):59–62.
Lekhov O.S., Guzanov B.N., Lisin I.V., Bilalov D.Kh. Investigation of the combined process of continuous casting and cyclic deformation for the production of steel sheets. *Stal'*. 2016;(1):59–62. (In Russ.).
3. Fujii H., Ohashi T., Hiromoto T. On the formation of the internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1978;18(8):510–518.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.62.14_1813
4. Лехов О.С., Михалев А.В., Шевелев М.М. Нагруженность и напряженное состояние бойков установки непрерывного литья и деформации полосы при получении листов из стали для сварных труб. Сообщение 1. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018;61(4):268–273.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-268-273>
Lekhov O.S., Mikhalev A.V., Shevelev M.M. Load and strain status of CCM backups and stripe deformation at production of steel sheets for welded pipes. Report 1. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(4):268–273. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-4-268-273>
5. Sorimachi K., Emi T. Elastoplastic stress analysis of bulging as a major cause of internal cracks in continuously cast slabs. *Tetsu-to-Hagane*. 1977;63(8):1297–1304.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.63.8_1297
6. Вюнненберг К. Производство непрерывнолитых заготовок отвечающих высшим требованиям качества. В кн.: *Труды шестого международного конгресса железа и стали*. Т. 3. Москва: Машиностроение; 1990:364–376.
7. ANSYS. *Structural Analysis Guide*. Rel. 15.0.
8. Богатов А.А., Нухов Д.Ш., Пьянков К.П. Конечно-элементное моделирование процесса толстолистовой прокатки. *Металлург*. 2015;(2):19–23.
Bogatov A.A., Nukhov D.Sh., P'yankov K.P. Finite element modeling of plate rolling. *Metallurg*. 2015;(2):19–23. (In Russ.).
9. Takashima Y., Yanagimoto I. Finite element analysis of flange spread behavior in H-beam universal rolling. *Steel Research International*. 2011;82(10):1240–1247.
<https://doi.org/10.1002/srin.201100078>
10. Karrech A., Seibi A. Analytical model of the expansion in of tubes under tension. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010;210:336–362.
11. Kazakov A.L., Spevak L.F. Numeral and analytical studies of nonlinear parabolic equation with boundary conditions of a special form. *Applied Mathematical Modelling*. 2013;37(10-13):6918–6928. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.02.026>
12. Kobayashi S., Oh S.-I., Altan T. *Metal Forming and Finite-Element Method*. New York: Oxford University Press; 1989:377.
13. Jansson N. Optimized sparse matrix assembly in finite element solvers with one-sided communication. *High Performance Computing for Computational Science – VECPAR 2012*. Springer: Berlin, Heidelberg; 2013:128–139.
14. Matsumia T., Nakamura Y. Mathematical model of slab bulging during continuous casting. In: *Applied Mathematical and Physical Models in Iron and Steel Industry. Proceedings of the 3rd Process Technological Conference, Pittsburgh, Pa, 28–31 March 1982*. New York: 1982:264–270.
15. Park C.Y., Yang D.Y. A study of void crushing in large forgings: II. Estimation of bonding efficiency by finite-element analysis. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997;72(1):32–41.
16. Ефименко Л.А., Прыгаев А.К. *Определение фактических механических свойств металла трубопроводов на основе измерения твердости*. Москва: изд. РТУ нефти и газа; 2007:18.
17. Кудря А.В. Критические факторы металлургического качества сталей повышенной прочности. В кн.: *Перспективные материалы*. Т. V. Тольятти: изд. ТГУ; 2013:332–362.
18. Казаков А.А., Киселев Д.В. Современные методы оценки качества структуры материалов на основе панорамных исследований на основе анализатора изображений ТХХОМЕТ. В кн.: *Перспективные материалы*. Т. V. Тольятти: изд. ТГУ; 2013:270–329.
19. Kyung-Moon L., Hu-Chul L. Grain refinement and mechanical properties of asymmetrically rolled low carbon steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2010;210(12):1574–1579.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.05.004>
20. Эфрон Л.И. *Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали*. Москва: Металлургиздат; 2012:696.

Сведения об авторах

Information about the Authors

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

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

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

E-mail: mialex@trubprom.com

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

E-mail: MXLehov38@yandex.ru

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

E-mail: mialex@trubprom.com

Сергей Олегович Непряхин, к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: s.o.nepriakhin@urfu.ru

Sergei O. Nepryakhin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Metal Forming”, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin
E-mail: s.o.nepriakhin@urfu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

О. С. Лехов – введение, постановка задачи, анализ результатов расчета.

А. В. Михалев – введение, постановка задачи, анализ результатов исследований.

С. О. Непряхин – анализ результатов расчета.

O. S. Lekhov – preparation of introduction, setting the task, analysis of the calculation results.

A. V. Mikhalev – introduction, setting the task, analysis of the research results.

S. O. Nepryakhin – analysis of the calculation results.

Поступила в редакцию 24.04.2022
 После доработки 03.03.2023
 Принята к публикации 10.03.2023

Received 24.04.2022
 Revised 03.03.2023
 Accepted 10.03.2023



УДК 621.365.5:669.187.2

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-492-497



Оригинальная статья
Original article

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПЕЧЕЙ С С-ОБРАЗНЫМ МАГНИТОПРОВОДОМ

Г. Е. Левшин

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Россия, 656038, Алтайский край, Барнаул, пр. Ленина, 46)

levshing@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены особенности конструкции, методика и результаты исследования 10 индукционных электромагнитных тигельных печей с С-образным магнитопроводом (МПр), сердечник которого охватывают витки электрической катушки (ЭК) малого объема (примерно до 14,56 дм³). В печи применяют наборный МПр из использованных трансформаторных пластин с рабочим объемом примерно 28,5 – 30,8 дм³, напряжение 380 – 390 В, частоту 50 Гц, конденсаторную батарею (КБ), количество витков $w = 23 – 50$ медного или алюминиевого провода. Охлаждаемая водой ЭК размещена в резиновом резервуаре и создает горизонтальный электромагнитный поток с индукцией 70 мТл, который усиливается МПр и направляется за пределы ЭК в больший рабочий объем (примерно 30,7 дм³) между его полюсами с индукцией примерно до 100 мТл. При размещении стального тигля в объеме индукция возрастает до 125 – 150 мТл и экспериментальная печь ЭМС-30,7-23А мощностью 44 кВ·А позволяет за 65 мин расплавить 21 кг силумина со скоростью 10 °С/мин. В печи сопротивления САТ-0,16 мощностью 40 кВт аналогичный процесс протекает за 2 ч. При сильном сжатии пластин МПр шум уменьшается с 80 – 85 до 40 – 48 дБ. Для повышения эффективности печи предлагается использовать полюсные пластины шириной 155 мм; минеральную вату в теплоизоляции тигля, подстроечные конденсаторы в КБ, ЭК из медного кабеля. Целесообразно для плавки высокотемпературных сплавов подключить рассматриваемую печь к повышающему напряжению трансформатору, чтобы увеличить плотность тока с 3,7 до допускаемой 20 А/мм², мощность в контуре ЭК – КБ, индукцию. Предлагается для определения области применения продолжить исследования электромагнитных печей, изготовленных и из дешевого трансформаторного лома.

Ключевые слова: индукционная электромагнитная плавильная печь, магнитопровод, электрическая катушка, магнитодвижущая сила, конденсаторная батарея, тигель

Для цитирования: Левшин Г.Е. Исследование электромагнитных печей с С-образным магнитопроводом. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):492–497. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-492-497>

INVESTIGATION OF ELECTROMAGNETIC FURNACES WITH A C-SHAPED MAGNETIC CORE

G. E. Levshin

Polzunov Altai State Technical University (46 Lenina Ave, Barnaul, Altai Territory 656038, Russian Federation)

levshing@mail.ru

Abstract. The paper describes design features, methodology and results of the study of 10 induction electromagnetic crucible furnaces with a C-shaped magnetic core (MC). The core is covered by turns of an electric coil (EC) of small volume up to ~14.56 dm³. The furnaces have MC from a set of used transformer plates with a working volume of ~ 28.5 – 30.8 dm³, a capacitor bank (CB), the number of turns $w = 23 – 50$ of copper or aluminum wire, voltage 380 – 390 V, frequency 50 Hz. The water-cooled EC is placed in a rubber tank and creates a horizontal electromagnetic flow with induction of ~70 mT, which is amplified by MC and directed beyond EC into a larger working volume of ~30.7 dm³ between its poles with induction up to ~100 mT. When placing a steel crucible in the volume, induction increases up to 125 – 150 mT and the experimental furnace EMC-30.7-23A with a capacity of 44 kVA allows melting 21 kg of silumin at a speed of 10 °C/min in 65 min, which is faster than in the resistance furnace CAT-0.16 with a power of 40 kW in 2 h. With strong compression of MC plates, the noise decreases from 80 – 85 to 40 – 48 dB. To increase the furnace efficiency, it is proposed to use pole plates with a width of 155 mm, mineral wool in the thermal insulation of the crucible, tuning capacitors in CB, and EC from copper cable. For melting of high-temperature alloys, it is advisable to connect this furnace to a step-up transformer in order to increase the current density from 3.7 to the permissible 20 A/mm², power in the EC – CB circuit, and EC induction. The authors suggest to continue research on electromagnetic furnaces made from cheap transformer scrap to determine the scope.

Keywords: induction electromagnetic melting furnace, magnetic circuit, electric coil, magnetomotive force, capacitor bank, crucible

For citation: Levshin G.E. Investigation of electromagnetic furnaces with a C-shaped magnetic core. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4): 492–497. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-492-497>

ВВЕДЕНИЕ

В литейном производстве применяют два типа индукционных плавильных печей:

– тигельные индукторные, создающие вертикальный электромагнитный поток и нередко снабженные внешними стержневыми разомкнутыми магнитопроводами (МПр) *I*-образной формы;

– трансформаторные (канальные) с замкнутым МПр [1; 2].

В 2013 г. запатентованы индукционные тигельные электромагнитные печи с изогнутыми магнитопроводами *O*-, *U*- и *C*-образной конфигурации, создающими горизонтальный рабочий электромагнитный поток (третий тип) [3; 4]. Они существенно отличаются по конструкции, энергетическим и технологическим возможностям от печей первых типов. Сравнение индукционных индукторных и электромагнитных тигельных печей показало ряд преимуществ последних [5; 6]. Они подтверждены при исследовании параметров и технологии плавки алюминиевых и медных сплавов в электромагнитной печи с *U*-образным магнитопроводом [7; 8].

Представляет научный и практический интерес аналогичное исследование работы печи с МПр *C*-образной конфигурации (ЭМС-печь). Она имеет горизонтальный разомкнутый МПр *I* *C*-образной формы с двумя полюсами, среднюю часть (сердечник) которого охватывают витки электрической катушки 4 (ЭК), находящейся в защитном герметичном кожухе 6 для хладагента (рис. 1, *a*). Магнитопровод 1 является корпусом печи, установленным на основании 5 неподвижно или с поворотом. Электрическая катушка 4 и магнитопровод 1 создают усиленный рабочий поток между обращенными друг к другу полюсами, воздействующий на тигель 2

с ванной 3 для шихты, подвешенный на цапфах 7 или установленный на основании 5 (рис. 1, *a*) [3; 4]. Ее работа подробно описана в работах [5; 6].

Близких и подробных технических решений индукционных плавильных тигельных ЭМС-печей, параметров их работы и рациональной области применения в литературных источниках систем Google Scholar и Scopus [7–9] не найдено. Не обнаружены они и на сайтах ведущих изготовителей индукционных плавильных печей^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}.

Цель и задачи настоящей работы – исследование конструктивных и рабочих параметров ЭМС-печей при плавке силумина для получения данных об их работе,

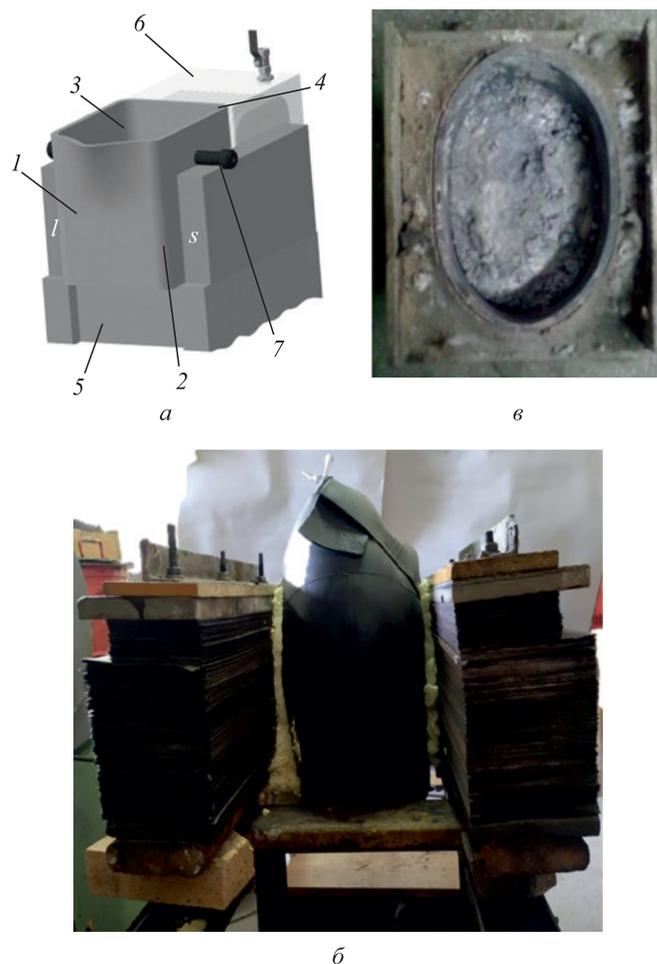


Рис. 1. Схема электромагнитной печи ЭМС (*a*), фото печи (*б*) с гибким резервуаром (без кожуха) и овального тигля (*б*):
1 – МПр; 2 – тигель; 3 – ванна; 4 – ЭК; 5 – основание;
6 – кожух; 7 – цапфы

Fig. 1. Layout of electromagnetic furnace with a C-shaped magnetic core (*a*), photo of the furnace (*b*) with a flexible tank (without shell) and an oval crucible (*b*):
1 – MC; 2 – crucible; 3 – bath; 4 – EC; 5 – base; 6 – shell; 7 – trunnions

¹ Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH. URL: <http://www.indutherm.de/ru/> (Дата обращения: 09.02.2023).

² EFD Induction GmbH. URL: <http://www.efd-induction.com/ru/> (Дата обращения: 09.02.2023).

³ Ajax TOCCO Magnethermic GmbH. URL: <http://www.ajaxtocco.de> (Дата обращения: 09.02.2023).

⁴ РЭЛТЕК. URL: <http://www.reltec.biz> (дата обращения 09.02.2023).

⁵ TG Induktionsanlagen GmbH. URL: <http://www.itg-induktion.de> (Дата обращения: 09.02.2023).

⁶ Otto Junker GmbH. URL: <http://www.otto-junker.de> (Accessed 09.02.2023).

⁷ ABP Induction Systems GmbH. URL: <http://www.abpinduction.com/ru/> (Дата обращения: 09.02.2023).

⁸ ABB Process Industries GmbH Giessereien Umformwerke. URL: <http://www.abb.de> (Дата обращения: 09.02.2023).

⁹ Ias Induktions Anlagen Service GmbH CO KG. URL: <http://www.ias-gmbh.de> (Дата обращения: 09.02.2023).

необходимых при проектировании, расчете и определении рациональной области применения.

Опыты проводили на десяти изготовленных печах¹⁰ (рис. 1, б).

Объекты исследования

Магнитопровод печей собран вручную из использованных трансформаторных пластин толщиной 0,35 и 0,40 мм. При этом до высоты полюсов $h_{\text{п}}$ примерно 195 мм использовали широкие пластины (175×615 мм – для сердечника и 155×700 мм – для полюсной части). Для увеличения $h_{\text{п}}$ до 240 мм и рабочего объема $V_{\text{р}}$ печи укладывали слой высотой примерно 45 мм (пластины шириной 55, 90 или 120 мм на полюсную часть и пластины 175 мм – на сердечник). Пластины сжимали между толстыми асбоцементными и деревянными прокладками ременными стяжками или стальными шпильками, изолированными электрокартоном (рис. 1, б). Межполюсное расстояние $l_{\text{раб}}$ изменяли от 305 до 330 мм ($h_{\text{п}}/l_{\text{раб}} \approx 0,79$).

Электрическую катушку наматывали вручную на каркас из диэлектрика многожильным медным (М) гибким кабелем типа КГ в резиновой изоляции сечением примерно 78,5 и 130,0 мм² или алюминиевой (А) шинкой сечением 62 мм² в бумажной изоляции (три слоя). Длина ЭК $l_{\text{ЭК}} = 2,8$ дм, сечение окна – до 5,2 дм², объем полости $V_{\text{ЭК}}$ до 4,56 дм³. В витках было три или четыре шинки, соединенных вместе клеммным зажимом на выводах ЭК. При охлаждении ЭК проточной водопроводной водой пучок шинок помещали в трубку ХВТ для обеспечения двойной электроизоляции, а саму ЭК – в резиновый резервуар вместимостью 13 дм³. Сечение и количество витков выбрано из условий достижения необходимой индукции и допустимого нагрева ЭК повышенным током, в том числе при напряжении более 390 В. Количество витков w ЭК составляло 28М, 30М, 37М, 50А, 40А, 30А или 23А. Оно влияло на ширину ЭК и, как следствие, на длину $l_{\text{п}}$ полюсов МПр. Резервуар окружен защитным асбоцементным кожухом, что также уменьшало длину $l_{\text{п}}$ полюсов МПр и рабочий объем печи $V_{\text{р}} = h_{\text{п}} l_{\text{п}} l_{\text{раб}}$, дм³ (здесь $h_{\text{п}} l_{\text{п}} = S_{\text{п}}$ – рабочая поверхность полюса печи).

Изготовленные из трансформаторного лома печи обозначили как ЭМС- $V_{\text{р}}$ - w -М (или А):

- ЭМС-24,6-28М, ЭМС-24,6-37М,
- ЭМС-28,2-30М,
- ЭМС-28,7-23А,
- ЭМС-30,7-30А, ЭМС-30,7-40А, ЭМС-30,7-23А,
- ЭМС-30,8-28М, ЭМС-30,8-50А,
- ЭМС-35-50А.

¹⁰ В работе принимали участие С.Ю. Сергеев, Д.С. Кульдяйкин, А.В. Левагин, В.В. Кондриков, К.А. Мазко, Е.С. Баяндин, А.С. Зиновьев, Р.М. Гайнулин, П.А. Навалихин при поддержке ЗАО «Завод алюминиевого литья» (г. Барнаул).

Методика экспериментов

Использовался опыт работы печи с U-образным магнитопроводом [5; 6]. Питали ЭМС-печи однофазным током $I_{\text{ЭК}}$ ($f = 50$ Гц) от промышленной сети напряжением $U_{\text{пит}} \approx 380 \div 390$ В. Для изучения влияния емкости $C_{\text{кб}}$ конденсаторов на параметры печи их объединили в батарею (КБ) и подключали параллельно ЭК. Емкость $C_{\text{кб}}$ повышали постепенным присоединением старых конденсаторных банок типа КС2 и КМ2 (ГОСТ 1282 – 68) с номинальной емкостью $C = 80 \div 800$ мкФ, фактическая емкость которых могла отличаться. Подстроечные конденсаторы для приближения к резонансу токов $I_{\text{ЭК}}$ в ЭК и $I_{\text{кб}}$ в КБ отсутствовали.

Применялись стальные цилиндрические тигли круглого и овального сечений, изготовленные из толсто-стенной (8 мм) трубы наружным диаметром 220 мм и кислородного баллона. Их разместили в переносном асбоцементном коробе с двумя видами теплоизоляции: песчано-глинисто-жидкостекольной смесью (рис. 1, в); минеральной ватой и листовым асбестом.

По результатам электроизмерений вычислили магнитодвижущую силу (МДС) ЭК $I_{\text{ЭК}} w$, плотность тока j , мощности (полную $S_{\text{ЭК}} \approx S_{L-C}$, циркулирующую в L – C-контуре, активную P и индуктивную Q_L), полное Z и индуктивное x_L сопротивление, коэффициент мощности $\cos \phi$, индуктивность $L_{\text{эм}}$ ЭМС-печи, активный I_a и индуктивный I_L токи по известным формулам электротехники [5; 6; 10].

Расчитаны интегральные критерии энергоемкости: магнитный $K_m = I_{\text{ЭК}} w / V_{\text{р}}$, электромагнитный $K_{\text{эм}} = I_{\text{ЭК}} w / (B_c V_{\text{р}})$ и электрического нагрева $K_{\text{эн}} = S_{\text{ЭК}} / V_{\text{р}}$ и питания $K_{\text{эл}} = S_{\text{пит}} / V_{\text{р}}$ [5; 6]. Они позволяют сравнивать параметры разных печей.

Температуру слитка силумина АК7 массой 21 кг измеряли прибором ТРМ-1 с термопарой ХА в керамических «бусах», температура фиксировалась без учета повышающих поправок. Температуры верхней и нижней поверхностей сердечника МПр измеряли мультиметром М838 с термопарами ХА (без чехлов), стенок короба с тиглем и станины – ртутными термометрами.

Индукцию на боковых и торцовых поверхностях МПр (с тиглем и без него) измеряли на удалении от него и между полюсами плоским зондом миллитесламетра Ш1-15 в трех горизонтальных и семи вертикальных рядах точек, расположенных на удалении 220 мм от торцов МПр. Из-за быстрого нагрева тигля и опасения повреждения датчика Холла зонд располагался на удалении до 5 мм от правой стороны тигля и правого полюса. Шум измеряли прибором ДТ – 8851/52 и смартфонами при удовлетворительной близости показаний.

Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты изменения средних значений токов питания $I_{\text{пит}} = I_{\text{общ}}$, а также $I_{\text{ЭК}}$ и $I_{\text{кб}}$, циркулирующих в кон-

туре ЭК – КБ ($L - C$), в зависимости от емкости $C_{кб}$ представлены на рис. 2. Ток $I_{ЭК}$ увеличивается с 780 до 912 А, а ток $I_{кб}$ – примерно до 920 А при емкости $C_{кб}$ примерно 8134 мкФ (когда эти графики пересекаются). Наиболее интересно снижение тока $I_{пит}$ примерно с 780 до 113 А при той же емкости $C_{кб}$. Это приводит к снижению потребляемой из сети мощности с $S_{ЭК} = I_{ЭК} U_{пит} = 780 \cdot 390 = 304\,200$ Вт до $S_{пит} = 113 \cdot 390 = 44\,070$ Вт (примерно в 7 раз). Применяя подстроечные конденсаторы, можно еще уменьшить потребляемую мощность.

Из опытов по нагреву и расплавлению слитка силикона массой 21 кг в ЭМС-печах с разными рабочим объемом V_p , ЭК и тиглями наиболее удачен опыт в печи ЭМС-30,7-23А с овальным тиглем в футеровочной смеси, так как достигнута температура расплава силикона 650 °С за 65 мин со средней скоростью нагрева 10 °С/мин. Высокая скорость нагрева (14 – 19 °С/мин) сохранялась до 30-ой минуты и достигнута температура 519 °С (рис. 3). На 35-ой минуте нагрева скорость снизилась до 6 °С/мин (при 560 °С), а затем до 3 °С/мин. Одной из причин снижения скорости является прогрев стенки короба и возрастающие потери тепла за его пределы. Однако после 60-ой минуты скорость возросла до 6 °С /мин в связи с перегревом расплава.

Сердечник МПР нагревается неравномерно (рис. 3). Нижняя поверхность шириной 175 мм нагревается к концу плавки примерно до температуры 160 °С, а верхняя, перекрещивающаяся с узкими пластинами 120 мм, – до 268 °С. Повышенный нагрев этой части сердечника обусловлен меньшей относительной массой узких пластин.

Нагрев наружных стенок короба практически одинаков и не превышает 170 °С (рис. 3). Его можно уменьшить увеличением толщины (для чего имеется место) или изготовлением футеровки из других малотеплопроводных материалов (пеношамота, минеральной

ваты и другими). В конце плавки «прогорел» стальной тигель и расплав вылился через щели в футеровке и левой стенке короба (в емкость под печью). Щели образовались из-за неоднократных термических деформаций стального тигля, футеровки и асбоцементных стенок. Верх стальной станины нагрелся полем рассеяния примерно до 120 °С.

Такой нагрев всех элементов обеспечили следующие эксплуатационные параметры печи ЭМС-30,7-23А (без тигля):

- $C_{кб} \approx 8134$ мкФ;
- $I_{ЭК} \approx 911$ А; $I_{кб} \approx 893$ А; $I_{пит} \approx 113$ А;
- $S_{L-C} \approx 355$ кВ·А; $S_{пит} \approx 44$ кВ·А; $S_{L-C}/S_{пит} = 8$;
- $j \approx 3,7$ А/мм²;
- $Z \approx 0,428$ Ом;
- $L_{эм} \approx 0,001363$ Гн;
- $I_{ЭК} \approx 20\,953$ А; $H_{ц} \approx 74\,800$ А/м;
- $B_{ц} = 94$ мТл; $B_{к} = 47$ мТл; $B_{э} = (B_{ц} + B_{к})/2 \approx 70$ мТл;
- $K_{м} \approx 682,5$ А/дм³;
- $K_{эм} > 6,825$ А/(дм³·мТл);
- $K_{эн} > 11,6$ кВ·А/дм³; $K_{эн} > 1,43$ кВ·А/дм³.

Анализ результатов измерения индукции на поверхностях МПР (без тигля/с тиглем) показывает следующее (рис. 4):

- закономерно повышенная индукция $B_{п}$ на полюсах МПР (91,0 – 111,2/125 – 150 мТл);
- меньшая индукция на торцовых поверхностях МПР (67,3 – 92,5/65 – 82 мТл);
- еще меньшая индукция на наружных поверхностях МПР (53,7 – 67,1/52 – 69 мТл);
- закономерно самая малая индукция в середине между полюсами (55 – 70 мТ без тигля).

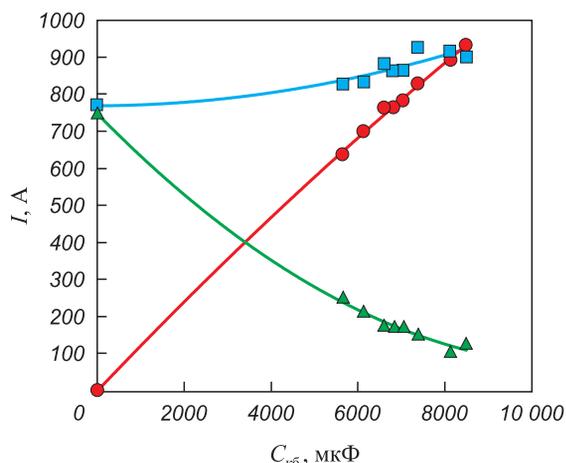


Рис. 2. Зависимость токов $I_{пит}$ (▲), $I_{ЭК}$ (■) и $I_{кб}$ (●) от емкости $C_{кб}$ печи ЭМС-30,7-23А

Fig. 2. Dependence of currents of $I_{current}$ (▲), I_{EC} (■) and I_{CB} (●) on capacity C_{CB} of EMS-30.7-23A furnace

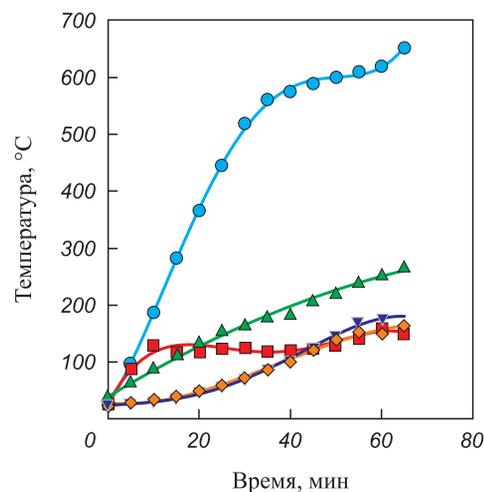


Рис. 3. Зависимость температуры слитка и элементов печи ЭМС-30,7-23А от времени: ● – TRM-1; ■ – низ сердечника; ▲ – верх сердечника; ▼ – у тигля слева; ◆ – у тигля справа

Fig. 3. Dependence of temperature of ingot and elements of EMS-30.7-23A furnace on time: ● – TRM-1; ■ – bottom of the core; ▲ – top of the core; ▼ – at the crucible on the left; ◆ – at the crucible on the right

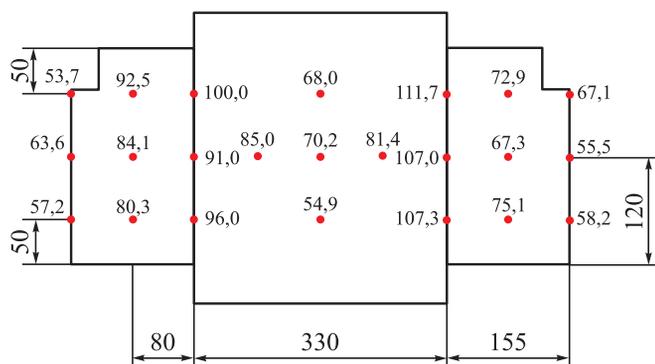


Рис. 4. Схема расположения точек и результаты измерения индукции на поверхности МПР и между его полюсами без тигля

Fig. 4. Layout of points and results of induction measurement on MC surface and between its poles without crucible

Распределение индукции B_e в точках среднего горизонтального сечения (рис. 4) между полюсами без тигля (91 – 85 – 70 – 81,4 – 107 мТл) показывает, что электромагнитное поле неоднородно и имеет горизонтальный градиент 0,6 мТл/мм, направленный от середины $l_{\text{раб}}$ к полюсам.

Индукция $B_{\text{п}}$ примерно 100 мТл на полюсах МПР, ограничивающих объем $V_{\text{р}}$ (примерно 30,7 дм³) и заметно превышает индукцию в ЭК ($B_{\text{ЭК}} = 70$ мТл), имеющей гораздо меньший объем $V_{\text{ЭК}}$ (примерно 14,56 дм³), за счет его намагничивания полем ЭК. Индукция поля рассеяния МПР быстро уменьшается с удалением l от него согласно уравнению $B_{\text{рас}} \approx 0,0012l^2 - 0,6987l + 134,88$.

При установке стального тигля диаметром 220 мм индукция $B_{\text{п}}$ на полюсах и между тиглем и полюсами существенно и закономерно возросла (примерно в 1,25 – 1,50 раза). Это объясняется тем, что в незамкнутой магнитной цепи с одним большим воздушным зазором длиной $l_{\text{раб}} = 330$ мм появились ферромагнитное тело диаметром 220 мм и два малых зазора по 55 мм, что снизило общее магнитное сопротивление цепи и привело к повышению индукции на полюсах. Такое повышение индукции весьма полезно при плавке ферромагнитной шихты и подтверждено в работе [11].

При более плотном сжатии пластин МПР снизился уровень шума на расстоянии 600 мм от печи и 200 мм над ЭК с 80 – 85 (при сжатии ремнями) до 40 – 48 дБ (при сжатии шпильками).

Выводы

Экспериментальная печь ЭМС-30,7-23А мощностью 44 кВт позволяет за 65 мин расплавить 21 кг силумина со скоростью 10 °С/мин. В печи сопротивления САТ-0,16 мощностью 40 кВт на это требуется примерно 120 мин (5,4 °С/мин).

Для дальнейшего повышения эффективности нагрева и работы печи целесообразно увеличить отношение $h_{\text{п}}/l_{\text{раб}}$ с 0,79 до 1,0, а ширину полюсных плас-

тин – до 155 мм, а также использовать минеральную вату в теплоизоляции тигля, подстроечные конденсаторы в КБ и медный кабель в ЭК.

Намагничивание МПР слабым полем с индукцией $B_{\text{ЭК}} = 70$ мТл в ЭК с малым объемом $V_{\text{ЭК}}$ (примерно 14,56 дм³) позволяет переместить поле в безопасное место за пределы ЭК и увеличить индукцию $B_{\text{п}}$ примерно до 100 мТл в заметно большем объеме $V_{\text{р}}$ (примерно 30,7 дм³). Это значительно уменьшает размеры ЭК, потребление электроэнергии и повышает надежность ЭК и печи.

Для опробования плавки медных сплавов и чугуна целесообразно подключить печь к повышающему напряжению трансформатору, чтобы увеличить плотность тока 3,7 А/мм² до допускаемой 20 А/мм², что значительно повысит токи $I_{\text{ЭК}}, I_{\text{КБ}}$, мощность S_{L-C} , МДС $I_{\text{ЭК}}, I_{\text{КБ}}$, индукцию $B_{\text{ЭК}}$ и $B_{\text{п}}$, а также улучшит критерии $K_{\text{эм}}, K_{\text{эн}}, K_{\text{эл}}$.

На основе успешных опытов можно получить малые ЭМС-печи из дешевого трансформаторного лома и продолжить исследования для улучшения параметров и определения области применения (для подогрева шихты, плавки разных типов сплавов, выдержки и доводки расплава, доставки тигля на заливку и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Сахаревич А.Н. Индукционные тигельные печи. Конструктивные отличия, эксплуатация. *Литье и металлургия*. 2012;(3):242–245.
Sakharevich A.N. Induction crucible furnaces. Design features, operation. *Lit'e i metallurgiya*. 2012;(3):242–245. (In Russ.).
- Маляров А.И. *Печи литейных цехов*. Москва: Машиностроение; 2014:256.
- Пат. 2536311 РФ. *Электромагнитная тигельная плавильная печь с С-образным магнитопроводом и горизонтальным магнитным потоком* / Левшин Г.Е., Сергеев С.Ю.; заявл. 12.03.2013; опубл. 20.12.2014.
- Левшин Г.Е. Сравнение индукционных печей с вертикальным и горизонтальным электромагнитным потоком. *Металлургия машиностроения*. 2015;(5):2–6.
Levshin G.E. Comparison of induction furnaces with vertical and horizontal electromagnetic flux. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2015;(5):2–6. (In Russ.).
- Левшин Г.Е. О параметрах электромагнитной индукционной печи с U-образным магнитопроводом. *Металлургия машиностроения*. 2017;(2):11–16.
Levshin G.E. Parameters of electromagnetic induction furnace with U-shaped magnetic core. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2017;(2):11–16. (In Russ.).
- Левшин Г.Е. Электротехнология плавки в электромагнитной печи с U-образным магнитопроводом. *Электротехника*. 2018;(5):73–76.
- Левшин Г.Е. Электротехнология плавки в электромагнитной печи с U-образным магнитным контуром. *Электротехника*. 2018;(5):73–76. (In Russ.).
- Качанов А.Н., Качанов Н.А., Коренков Д.А. Классификация и область применения систем низкотемпературного

- индукционного нагрева с разомкнутыми магнитопроводами. *Вестник МЭИ*. 2016;(2):36–40.
- Kachanov A.N., Kachanov N.A., Korenkov D.A. Classification and field of application of low-temperature induction heating systems with the opened magnetic conductors. *Vestnik MEI*. 2016;(2):36–40. (In Russ.).
8. Rudnev V., Loveless D., Cook R.L. *Handbook of Induction Heating*. New York: CRC Press; 2017:772.
<https://doi.org/10.1201/9781315117485>
 9. Lupi S. *Fundamentals of Electroheat*. Switzerland: Springer Int. Publ.; 2017:1–55.
 10. Марченко А.Л., Опачий Ю.Ф. *Электротехника и электроника. Т. 1. Электротехника*. Москва: Инфра-М; 2015:574.
 11. Левшин Г.Е. Намагничивание ферромагнитной шихты при индукционном нагреве. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2022;65(2):85–91.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-2-85-91>
- Levshin G.E. Magnetisation of ferromagnetic charge at induction heating. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022;65(2):85–91. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-2-85-91>

Сведения об авторе

Information about the Author

Геннадий Егорович Левшин, д.т.н., профессор кафедры машиностроительной технологии и оборудования, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
E-mail: levshing@mail.ru

Gennadii E. Levshin, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair of Engineering Technology and Equipment, Polzunov Altai State Technical University
E-mail: levshing@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022
После доработки 20.12.2022
Принята к публикации 09.02.2023

Received 30.08.2022
Revised 20.12.2022
Accepted 09.02.2023

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВАECONOMIC EFFICIENCY
OF METALLURGICAL PRODUCTION

УДК 338.2

DOI 10.17073/0368-0797-2023-4-498-507



Оригинальная статья

Original article

ИНСТИТУАЛИЗАЦИЯ ESG-ПРИНЦИПОВ НА МЕЖДУНАРОДНОМ УРОВНЕ И В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ИХ ВЛИЯНИЕ НА ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ. ЧАСТЬ 2

О. В. Глушакова, О. П. Черникова

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

✉ chernikovaop@yandex.ru

Аннотация. В настоящее время в мире формируется новый тренд, связанный с декарбонизацией экономик. В его основе – принципиально новый подход к ведению предпринимательской деятельности с учетом соблюдения принципов ESG (*Environmental – Social – Governance*), характеризующийся вовлеченностью компаний в решение экологических, социальных и управленческих проблем. Начало процессу институционализации ESG-принципов на международном уровне было положено в 1948 г. с принятием Всеобщей декларации прав человека под эгидой ООН. Активное включение России в формирование институциональных рамок в области ESG произошло только в 2020 г. Основанием для этого послужила ратификация ряда международных документов, а также активное продвижение многими странами мира климатической политики. Подробно этапы процесса институционализации ESG-принципов на международном уровне и в России рассмотрены ранее. Декарбонизация экономик формирует риски развития для отраслей, продукция которых характеризуется высокой углеродоемкостью и энергоемкостью (например, черная металлургия). В работе представлены результаты исследования эффективности принятых Правительством РФ мер в области снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах черной металлургии на основе данных Единой информационной системы мониторинга качества атмосферного воздуха, а также результаты анализа ESG-практик крупнейших российских предприятий черной металлургии и соответствия углеродоемкости и энергоемкости выпускаемой ими продукции установленным в России критериям проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития. В результате исследования установлено, что, несмотря на использование ESG-принципов в своей деятельности, удельные выбросы CO₂-эквивалента крупнейших предприятий черной металлургии значительно превышают установленные Правительством РФ значения критериев проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития.

Ключевые слова: институционализация, ESG-принципы, углеродоемкость, энергоемкость, черная металлургия, продукция черной металлургии

Для цитирования: Глушакова О.В., Черникова О.П. Институционализация ESG-принципов на международном уровне и в Российской Федерации, их влияние на деятельность предприятий черной металлургии. Часть 2. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(4):498–507. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-498-507>

INSTITUTIONALIZATION OF ESG-PRINCIPLES AT THE INTERNATIONAL LEVEL AND IN THE RUSSIAN FEDERATION, THEIR IMPACT ON FERROUS METALLURGY ENTERPRISES. PART 2

O. V. Glushakova, O. P. Chernikova

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

✉ chernikovaop@yandex.ru

Abstract. Currently, a new development trend is being formed in the world associated with the decarbonization of economies. This process is based on the institutionalization of ESG-principles – an approach to doing business, characterized by the involvement of companies in solving environmental, social and governance problems. The process of institutionalization of ESG-principles at the international level was initiated in 1948 with the adoption of the Universal Declaration of Human Rights under the auspices of the UN. The active involvement of Russia in the formation of the institutional framework in the field of ESG has begun only in 2020. The reason for this was the ratification of a number of international documents, as well

as the active promotion of climate policy by many countries of the world. The stages of the institutionalization process at the international level discussed in detail in Report 1. The decarbonization of economies creates development risks for industries whose products are characterized by high carbon and energy intensity. Ferrous metallurgy also belongs to them. This report presents the results of a study of the effectiveness of measures taken by the Russian Government in the field of reducing atmospheric air pollution in large industrial centers of the ferrous metallurgy based on data from the Unified Information System for Monitoring Air Quality, as well as the results of an analysis of the ESG-practices of the largest Russian ferrous enterprises and compliance with carbon intensity and energy intensity of their products according to the criteria of sustainable (including green) development projects established in our country. As a result of the study, it was found that despite the use of ESG-principles in their activities, the specific emissions of CO₂-equivalent of the largest iron and steel enterprises significantly exceed the criteria for sustainable (including green) development projects established by the Russian Government.

Keywords: institutionalization, ESG-principles, carbon intensity, energy intensity, ferrous metallurgy, ferrous metallurgy products

For citation: Glushakova O.V., Chernikova O.P. Institutionalization of ESG-principles at the international level and in the Russian Federation, their impact on the activities of ferrous metallurgy enterprises. Part 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(4):498–507. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-4-498-507>

ВВЕДЕНИЕ

С 2020 г. в России начался активный процесс формирования институциональных рамок в области ESG. Это обстоятельство обусловлено не только ратификацией Россией таких международных документов, как Рамочная конвенция ООН об изменении климата (1992 г.), Киотский протокол (1997 г.), Парижское соглашение по климату (2015 г.), но и активным продвижением большинством стран мира климатической политики, направленной на сокращение выбросов в атмосферу парниковых газов.

Одна из задач, озвученных в Стратегии развития черной металлургии России на 2014 – 2020 гг. и на перспективу до 2030 г. [1] – снижение негативного воздействия предприятий отрасли на окружающую среду путем уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу, сбросов загрязненных сточных вод и содействие сохранению климата через механизмы повышения энергоэффективности металлургического производства (сокращение выбросов парниковых газов в атмосферу).

Влияние предприятий черной металлургии на состояние окружающей среды находится в фокусе исследования российских и зарубежных ученых. В работе [2] представлен анализ динамики выбросов загрязняющих веществ в атмосферу предприятиями черной металлургии во взаимосвязи с внешними факторами. Воздействие современных экологических инициатив на международную торговлю продукцией черной металлургии рассмотрено в работе [3]. Возможность перехода к низкоуглеродному производству металлургической промышленности Китая в целях сокращения выбросов оксида углерода CO₂ в атмосферный воздух, а также эффективность применения для этих целей новых инструментов налогообложения изложены в работах [4 – 6]. Проблемы управления устойчивым развитием металлургических предприятий раскрыты в работах [7; 8]. Исследование экологических проблем развития черной металлургии европейского севера России представлено в работе [9]. Современные направления развития и повышения энерго-экологической эффективности черной металлургии рассмотрены

в работе [10]. Изучением технологий оптимального рециклинга отходов черной металлургии занимались в работе [11]. Проблемы обеспечения энергетической эффективности и природоохранного менеджмента в черной металлургии раскрыты в работе [12]. Представлены результаты исследований^{1, 2}, посвященных проблемам декарбонизации экономик, в том числе за счет торговли квотами на выбросы углекислого газа. Рассмотрены вопросы эффективности использования углеродного налога в целях сокращения выбросов оксида углерода CO₂ в атмосферу^{3, 4, 5, 6, 7}. Изучали влияние объемов выбросов оксида углерода CO₂ на доходность акций компаний⁸.

¹ Ellerman A.D., Jacoby H.D., Decaux A. The Effects on Developing Countries of the Kyoto Protocol and Carbon Dioxide Emissions Trading (December 1998). <https://ssrn.com/abstract=569250> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

² Milunovich G., Stegman A., Cotton D. Review of Carbon Trading Theory and Practice. <https://ssrn.com/abstract=989271> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.989271>. (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

³ Felix P. Does a Carbon Tax Reduce CO₂ Emissions? Evidence From British Columbia. <https://ssrn.com/abstract=3329512> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3329512>. (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

⁴ Rivers N., Schaefe B. Salience of Carbon Taxes in the Gasoline Market (October 22, 2014). <https://ssrn.com/abstract=2131468> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2131468> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

⁵ Elliott J., Foster I., Kortum S.S., Khun J. G., Munson T., Weisbach D. Unilateral Carbon Taxes, Border Tax Adjustments, and Carbon Leakage (February 27, 2012). University of Chicago Institute for Law & Economics Olin Research Paper No. 600, <https://ssrn.com/abstract=2072696> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2072696> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

⁶ Metcalf G.E., Weisbach D.A. Design of a Carbon Tax (January 8, 2009). U of Chicago Law & Economics, Olin Working Paper No. 447, U of Chicago, Public Law Working Paper No. 254, <https://ssrn.com/abstract=1324854> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.1324854> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

⁷ Hsu Shi-Ling. Nine Reasons to Adopt a Carbon Tax (May 17, 2009). <https://ssrn.com/abstract=1405944> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.1405944> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

⁸ Bolton P., Kacperczyk M.T. Do Investors Care about Carbon Risk? (October 30, 2020). Columbia Business School Research Paper Forthcoming, Journal of Financial Economics (JFE), Forthcoming. European Corporate Governance Institute – Finance Working Paper 711/2020. <https://ssrn.com/abstract=3398441> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3398441> (Дата обращения: 15.03.2022 г.).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование базируется на хронологическом и институциональном подходах, которые дают возможность в логической последовательности проследить развитие институциональных рамок ESG как на международном уровне, так и в России. В процессе исследования было рассмотрено содержание международных документов, принятых под эгидой ООН и других международных организаций, отражающих развитие ESG-принципов, а также российского законодательства в области ESG. Используются методы анализа, синтеза, сравнения и группировки при изучении климатических, экологических, социальных отчетов и отчетов об устойчивом развитии крупнейших российских предприятий черной металлургии, ESG-рэнкингов, официальных статистических отчетов, публикуемых Федеральной службой государственной статистики, а также статистического ежегодника Enerdata.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время в России проводится эксперимент по квотированию вредных выбросов в атмосферный воздух в двенадцати крупных промышленных центрах, включенных в перечень городов с высоким и очень высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха. Разработана система компенсационных мероприятий, направленных на снижение негативного воздействия на окружающую среду, предусматривающая мероприятия, связанные с реконструкцией, техническим перевооружением и модернизацией объектов.

С 2020 г. в России введена в эксплуатацию Единая информационная система мониторинга (ЕИСМ) качества атмосферного воздуха [13]. За прошедший период времени накоплена статистика первых результатов мониторинга, который осуществляется в двенадцати городах РФ (Череповец, Новокузнецк, Липецк, Челябинске, Нижнем Тагиле, Магнитогорске и другие) с функционирующими крупнейшими предприятиями черной металлургии [14]. Мониторинг проводится в режиме реального времени наблюдательными постами Росгидромета, располагающимися в непосредственной близости от крупных металлургических предприятий (Череповецкого металлургического комбината, Объединенного Западно-Сибирского металлургического комбината, Новолипецкого металлургического комбината, Нижнетагильского металлургического комбината, Челябинского металлургического комбината, Магнитогорского металлургического комбината), выступающих основными источниками загрязнений. В городах Череповец, Новокузнецк, Липецк в процессе мониторинга проводится фиксация среднесуточного и среднемесячного значений стандартного индекса (СИ) загрязнения атмосферного воздуха. В Челябинске фиксируется среднесуточное значение СИ. Ведется также наблюдение

среднесуточной концентрации взвешенных веществ, оксида серы SO_2 , оксида углерода, оксидов азота NO и NO_2 , озона, сероводорода, аммиака, частиц размером 1, 2, 5 и 10 мкм. Фиксация среднесуточной концентрации оксида углерода CO_2 ЕИСМ в настоящее время не проводится. В городах Нижний Тагил и Магнитогорск данные о качестве атмосферного воздуха в момент проведения исследования (январе – марте 2022 г.) были не доступны по причине проведения технических работ на сайтах. Результаты измерений интерпретируются следующим образом: загрязнение атмосферного воздуха считается низким при значении СИ от 0 до 1; повышенным – от 2 до 4; высоким – от 5 до 10; очень высоким – выше 10. Сведения об интерпретации среднемесячного значения СИ загрязнения атмосферного воздуха за 2020 – 2021 гг. в городах Череповец, Новокузнецк, Липецк представлены в табл. 1.

В 2020 г. фиксацию среднесуточных значений СИ загрязнения атмосферного воздуха в городе Челябинск не проводили. Сведения о среднесуточных значениях СИ загрязнения атмосферного воздуха в городе Челябинск в 2021 г. представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что ключевым направлением в улучшении экологического благополучия крупных промышленных центров является техническое перевооружение и модернизация предприятий металлургического производства, поскольку, несмотря на проведение эксперимента по квотированию вредных выбросов и реализацию компенсационных мероприятий, эпизоды фиксации высоких, очень высоких и повышенных значений СИ загрязнения атмосферного воздуха продолжают сохраняться. В 2021 г. среднемесячное значение СИ загрязнения атмосферы, соответствующее очень высокому и высокому уровню загрязнения, наблюдалось в городе Череповец в течение семи месяцев из 12; в Новокузнецке – в течение четырех месяцев из 12; в Липецке – в течение шести месяцев из 12. Повышенное среднесуточное значение СИ в городе Челябинск наблюдали с июня по декабрь 2021 г. с частотой повторений от 1 до 19 дней в течение месяца; высокое – в июле, августе и октябре 2021 г. с частотой повторений один – два дня в месяц, очень высокое – в августе и октябре с частотой повторения один день в месяц.

Очевидно, что ресурсов существующего финансового механизма – государственной программы Российской Федерации «Охрана окружающей среды» с входящими в ее состав национальным проектом «Экология» и федеральным проектом «Чистый воздух», для решения рассматриваемой проблемы будет недостаточно. Именно поэтому в России происходит формирование институциональных рамок, позволяющих повысить заинтересованность экономических субъектов к внедрению принципов ESG в своей деятельности, а инвесторов, в том числе институциональных – к принятию ответственных инвестиционных решений.

Т а б л и ц а 1

Сведения об интерпретации среднемесячных значений СИ загрязнения атмосферного воздуха

Table 1. Interpretation of the average monthly SI values of atmospheric air pollution

Месяц	Череповец (Череповецкий металлургический комбинат ПАО «Северсталь»)	Новокузнецк (ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат)	Липецк (ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»)
-------	---	--	---

Интерпретация среднемесячного значения СИ загрязнения атмосферного воздуха в 2020 г.

Январь	н/д	н/д	н/д
Февраль	н/д	Высокое	н/д
Март	Очень высокое	Повышенное	Очень высокое
Апрель	Повышенное	Повышенное	Повышенное
Май	Высокое	Низкое	Повышенное
Июнь	Низкое	Низкое	Высокое
Июль	Низкое	Низкое	Очень высокое
Август	Повышенное	Низкое	Низкое
Сентябрь	Высокое	Низкое	Повышенное
Октябрь	Низкое	Высокое	Повышенное
Ноябрь	Высокое	Повышенное	н/д
Декабрь	н/д	Очень высокое	н/д

Интерпретация среднемесячного значения СИ загрязнения атмосферного воздуха в 2021 г.

Январь	н/д	Повышенное	н/д
Февраль	Повышенное	Очень высокое	н/д
Март	Повышенное	Повышенное	Высокое
Апрель	Низкое	Повышенное	Очень высокое
Май	Очень высокое	Высокое	Очень высокое
Июнь	Очень высокое	Низкое	Очень высокое
Июль	Очень высокое	Низкое	Высокое
Август	Очень высокое	Повышенное	Повышенное
Сентябрь	Очень высокое	Повышенное	н/д
Октябрь	Высокое	Повышенное	Повышенное
Ноябрь	Высокое	Очень высокое	Очень высокое
Декабрь	Повышенное	Высокое	Низкое

Современные реалии, в том числе перспектива внедрения механизма трансграничного углеродного регулирования, свидетельствуют о том, что предприятиям углеродоемких отраслей, к которым относится черная металлургия, «зелеными» нужно быть не на словах, а на деле. В настоящее время проводятся прикладные

Т а б л и ц а 2

Сведения о среднесуточных значениях СИ загрязнения атмосферного воздуха в городе Челябинск⁹

Table 2. Data on the average daily SI values of atmospheric air pollution in Chelyabinsk⁹

Месяц (2021 г.)	Количество дней в месяц, в которых загрязнение атмосферного воздуха соответствовало соответствующему значению шкалы СИ			
	Низкое	Повышенное	Высокое	Очень высокое
Январь	н/д	н/д	н/д	н/д
Февраль	28	–	–	–
Март	31	–	–	–
Апрель	30	–	–	–
Май	31	–	–	–
Июнь	17	13	–	–
Июль	15	15	1	–
Август	9	19	2	1
Сентябрь	–	15	–	–
Октябрь	22	6	2	1
Ноябрь	29	1	–	–
Декабрь	29	2	–	–

исследования, связанные с использованием водорода при производстве чугуна и стали. Однако, по мнению экспертов, временные горизонты появления первых пилотных проектов в рассматриваемой области составляют от трех до пяти лет, а для масштабирования указанной технологии в производство потребуется гораздо больше времени¹⁰.

АНАЛИЗ ПРАКТИК В ОБЛАСТИ ESG КРУПНЕЙШИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ РОССИИ

ПАО «Северсталь» (Череповецкий металлургический комбинат, г. Череповец)

На официальном сайте компании присутствует раздел «Устойчивое развитие». Содержится информация о стратегии компании с кратко-, средне- и долгосрочными целями по сокращению интенсивности выбросов парниковых газов в атмосферный воздух:

1. Снижение удельных выбросов парниковых газов в расчете на 1 т жидкой стали на 3 % к концу 2023 г.

⁹ Единая информационная система качества атмосферного воздуха. URL: <http://www.feerc.ru/uiseum/portal/> (Дата обращения: 20.03.2022 г.).

¹⁰ «Новатек» и «Северсталь» к 2023 г. запустят совместный водородный проект. URL: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2021/06/03/872835-novatek-severstal> (Дата обращения: 20.03.2022 г.).

по сравнению с 2020 г. (в 2023 г. – 2,001 т CO₂ экв. на 1 т стали).

2. Снижение удельных выбросов парниковых газов (на 1 т жидкой стали) на 10 % к концу 2030 г. по сравнению с 2020 г.

3. Долгосрочная цель в разработке. Планировалось представить концепцию долгосрочной цели в 2022 г. (цели соответствуют требованиям к критериям проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в Российской Федерации и требованиями к системе верификации проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в Российской Федерации», утв. Постановлением Правительства РФ от 21.09.2021 № 1587).

4. Достигнуть снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу к 2025 г. по сравнению с уровнем 2020 г. на 13 %.

5. Основным целевым ориентиром в области энергосбережения является приведение удельной энергоёмкости к значению 5,55 Гкал/т производимой стали к 2026 г. за счет внедрения программы энергосбережения.

Согласно данным сайта, предприятием рассматриваются сценарии ситуаций реализации компанией климатической политики:

1. SSP126 – сценарий в рамках Парижского соглашения (повышение глобальной средней температуры на +1,8 °С к 2100 г.).

2. SSP245 – промежуточный сценарий (+2,8 °С к 2100 г.);

3. SSP585 – наихудший из возможных сценариев (+4,4 °С к 2100 г.) (стоит заметить, что достижение, либо не достижение столь долгосрочной цели в рамках всех трех предложенных сценариев никто из участников современной климатической политики, подписавших Парижское соглашение, проконтролировать не сможет в связи с чрезмерной отдаленностью ее горизонта).

Предприятием подготовлен и представлен на своем официальном сайте актуальный климатический отчет за 2021 г.¹¹ Сами отчеты об устойчивом развитии публикуются регулярно с 2010 г.¹² ПАО «Северсталь» имеет собственную систему управления климатическими рисками и энергетического менеджмента. На сайте размещен климатический меморандум, в котором сформулированы пять принципов климатической политики ПАО «Северсталь»¹³.

В области охраны труда и промышленной безопасности на ПАО «Северсталь» разработана стратегия¹⁴.

¹¹ Климатический отчет ПАО «Северсталь» за 2021 г. URL: <https://www.severstal.com/contant-static/file/82493/Climate-report-rus.pdf> (Дата обращения: 16.03.2022 г.).

¹² Отчеты об устойчивом развитии ПАО «Северсталь» за 2010 – 2020 гг. URL: <https://www.severstal.com/rus/sustainable-development/documents/reports> (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

¹³ Климатический меморандум ПАО «Северсталь». URL: <https://www.severstal.com/rus/sustainable-development/climate/> (Дата обращения 30.03.2022 г.).

ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат, г. Новокузнецк

ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат, г. Нижний Тагил

ЕВРАЗ поставил пятилетние цели в области экологии (на период с 2018 до 2022 гг.), одной из которой являлось снижение к 2022 г. удельных выбросов парниковых газов ниже 2,0 т CO₂-эквивалента на 1 т стали.

Чтобы поддержать усилия по борьбе с изменением климата, ЕВРАЗ поставил перед собой цель снизить энергоёмкость производства стали на 15 % к 2025 г. по сравнению с уровнем 2018 г. – до 24,23 ГДж на 1 т стали.

Обозначенной группой предприятий ЕВРАЗ предлагаются следующие сценарии ситуаций реализации компанией климатической политики:

1. Сценарий RCP 2.6: наиболее инновационная и низкоуглеродная траектория, которая призвана проиллюстрировать глобальные усилия по ограничению выбросов и роста температуры до 0,4 – 1,6 °С к 2100 г.

2. Сценарий RCP 4.5 предусматривает рост температуры с 1,1 до 2,6 °С к 2100 г., это наиболее близко соответствует сценарию Парижского соглашения.

3. Сценарий RCP 8.5: наиболее интенсивный сценарий использования ископаемого топлива, при котором осуществляются минимальные действия и реализация политики по борьбе с изменением климата, средняя глобальная температура повышается на 2,6 – 4,8 °С к 2100 г. Иногда называется сценарием *business-as-usual*.

В октябре 2020 г. группой ЕВРАЗ опубликован первый «Отчет о климатических изменениях»¹⁵. Указано на наличие системы управления климатическими рисками и энергетического менеджмента. Отчеты об устойчивом развитии публикуются с 2018 г. Публичный сайт группы ЕВРАЗ содержит пока лишь отчеты за 2018 – 2020 гг.¹⁶

ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк

Согласно данным открытых источников, предприятием заявлена среднесрочная цель по сокращению выбросов парниковых газов к 2023 г. до 1,84 т CO₂ экв. на 1 т стали.

Однако, подробные сценарные ситуации реализации компанией климатической политики в представленных

¹⁴ Обновленная стратегия ПАО «Северсталь» в области охраны труда и промышленной безопасности (январь 2022 г.). URL: https://www.severstal.com/contant-static/file/82240/Severstal_HSE_Strategy_update_RU.pdf (Дата обращения: 17.03.2022 г.).

¹⁵ Отчет о климатических изменениях ЕВРАЗ. URL: <https://www.evraz.com/ru/sustainability/data-center/climate-change-reports/> (Дата обращения 17.03.2022 г.).

¹⁶ Отчеты об устойчивом развитии ЕВРАЗ за 2018–2020 гг. URL: <https://www.evraz.com/ru/sustainability/data-center/sustainability-reports/> (Дата обращения: 17.03.2022 г.).

на официальном сайте отчетах не рассмотрены. Климатический отчет как отдельный документ на официальном сайте также отсутствует.

Стратегическая цель климатической политики на среднесрочную перспективу – до 2023 г. и достигнутые результаты по сокращению выбросов парниковых газов представлены в отчете «Экология» за 2019 г.

ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» декларирует наличие интегрированной системы управления климатическими рисками и энергетического менеджмента. На сайте предприятия отсутствует актуальный отчет об охране окружающей среды, имеется лишь документ за 2019 г.¹⁷ Социальные отчеты публикуются на официальном сайте начиная с 2009 г. Отчеты «О природоохранной деятельности» публикуются на официальном сайте с 2013 г., первый отчет «Об устойчивом развитии» представлен в 2015 г., первый отчет «Экология» опубликован в 2016 г.¹⁸

МЕЧЕЛ (Челябинский металлургический комбинат, г. Челябинск)

Согласно информации, размещенной на официальном сайте, заявлена цель по сокращению интенсивности выбросов парниковых газов и загрязняющих веществ в атмосферный воздух к 2025 г. на челябинской производственной площадке на 17 % (однако, не указано, по отношению к какому базовому периоду).

Сценарные ситуации реализации компаний климатической политики, климатические отчеты, информация о наличии в компании системы управления климатическими рисками и энергетического менеджмента на официальном сайте группы МЕЧЕЛ отсутствуют.

На сайте представлены только общие документы об экологической политике и энергоэффективности отчеты об охране окружающей среды¹⁹, экологические отчеты, интегрированные отчеты на официальном сайте группы МЕЧЕЛ не представлены.

ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», г. Магнитогорск

Сайт предприятия имеет раздел «Устойчивое развитие», целью по сокращению интенсивности выбросов парниковых газов в атмосферный воздух указывается сокращение удельных выбросов парниковых

газов к 2025 г. на 20 % по сравнению с 2018 г. – до 1,8 т CO₂ экв. на 1 т стали. Приводится критерий достижения цели: довести значение комплексного индекса загрязнения атмосферы к 2025 г. до 5,0 ед.

В отчете по устойчивому развитию за 2019 г.²⁰ и в интегрированном годовом отчете за 2020 г.²¹ реализация компанией климатической политики не рассмотрена. Эти же документы декларируют стратегическую цель климатической политики на среднесрочную перспективу – до 2025 г. и уже достигнутые результаты по сокращению выбросов парниковых газов.

Сам климатический отчет как отдельный документ на официальном сайте ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» отсутствует.

АНАЛИЗ ОТКРЫТЫХ ДАННЫХ

Анализ официальных сайтов компаний (крупнейших российских производителей чугуна и стали) свидетельствует о том, что большинство из них в своей деятельности руководствуются принципами устойчивого развития, занимаются мониторингом выбросов парниковых газов и энергоемкости продукции (табл. 3). Исключение составляет компания МЕЧЕЛ, на официальном сайте которой не представлены климатические и другие отчеты формата GRI. Отсутствует указанная отчетность и на официальном сайте Российского союза промышленников и предпринимателей. Оценку углеродоемкости и энергоемкости производимой продукции компания МЕЧЕЛ не проводит, либо указанная информация не раскрывается для всех заинтересованных сторон.

Несмотря на использование ESG-принципов в своей деятельности удельные выбросы крупнейших предприятий черной металлургии в 2020 г. находились в пределах от 1,90 до 2,18 т CO₂ экв. при производстве 1 т стали (табл. 3).

Согласно критериям проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в РФ и требованиям к системе верификации проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в РФ (утвержденным Постановлением Правительства РФ от 21.09.2021 г. № 1587) углеродоемкость углеродистой стали должна составлять менее 0,283 т CO₂ экв./т продукции, высоколегированной стали – менее 0,352 т CO₂ экв./т продукции. А это означает, что фактические выбросы оксида CO₂ экв. в 5 – 8 раз превышают установленные Постановлением Правительства РФ от 21.09.2021 г. № 1587 значения критериев проектов устойчивого развития.

Аналитическое агентство RAEX по состоянию на 15.03.2022 г. представило информацию о ESG-рэнкинге

¹⁷ Отчет об охране окружающей среды ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» за 2019 г. URL: https://nlmk.com/upload/iblock/8d4/NLMK_ecology_22.04.pdf (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

¹⁸ Социальные отчеты ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»; Отчеты об устойчивом развитии ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»; Отчет «Экология» ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат». URL: <https://nlmk.com/ru/ir/results/csr-reports/> (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

¹⁹ Официальный сайт МЕЧЕЛ. URL: <https://www.mechel.ru/development/environmental/> (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

²⁰ Отчет об устойчивом развитии ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». URL: <https://mmk.ru/ru/sustainability/social-responsibility/> (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

²¹ Интегрированный годовой отчет за 2020 г. ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». URL: <https://mmk.ru/ru/investor/results-and-reports/sustainability-reports/> (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

Анализ выбросов парниковых газов и энергоёмкости производства стали крупнейшими металлургическими предприятиями России¹²⁻²¹

Table 3. Analysis of greenhouse gas emissions and energy intensity of steel production of the largest Russian metallurgical enterprises¹²⁻²¹

Предприятие	Загрязнения на природоохранную деятельность, млрд руб.		Объем выбросов парниковых газов, млн т. CO ₂ экв.				Удельные выбросы, т CO ₂ экв./т стали ^{*****}				Энергоёмкость производства стали, ГДж/т отливой стали			
	2018	2019	2020	2017	2018	2019	2020	2017	2018	2019	2020	2018	2019	2020
ПАО «Северсталь» (Череповецкий металлургический комбинат, г. Череповец)	3,4	3,8	5,6	27,53	27,77	28,11	27,86	2,097	2,056	2,084	2,063	24,08 ^{****}	24,45 ^{****}	24,7 ^{****}
ЕВРАЗ (ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат, г. Новокузнецк; ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат, г. Нижний Тагил)	59,9 ^{**}	59,1 ^{**}	89,8 ^{**}	36,68	34,56	39,06	н/д	2,02	2,01	1,97	1,970	28,50	27,50	25,6
ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»	175,0 ^{**}	202,0 ^{**}	н/д	33,60	34,20	32,00	н/д	1,95	1,92	1,92	1,900	22,88 ^{****}	23,60 ^{****}	н/д
МЕЧЕЛ (Челябинский металлургический комбинат, Ижсталь, «Уральская кузница», Вяртильский метизный завод, Братский завод ферросплавов)	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	8,9	8,7	7,2	31,07	29,49	27,49	25,20 ^{***}	2,40	2,25	2,13	2,180	25,40	26,08	21,9

Пр и м е ч а н и е. ** – затраты на природоохранную деятельность ЕВРАЗ и ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» представлены в млн долл. США;

*** – в интегрированном отчете ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» – 2020 г. представлено прогнозное значение объема выбросов парниковых газов за 2020 г.;

**** – в отчете «Об устойчивом развитии» ПАО «Северсталь» за 2020 г. данные об удельной энергоёмкости производства 1 т стали представлены в Гкал (данные об удельной энергоёмкости чугуна и стали в аналогичных единицах измерения представлены ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» в отчете «Экология» за 2019 г.; в целях обеспечения сопоставимости данных об удельной энергоёмкости стали других российских металлургических предприятий авторами статьи произведен пересчет показателей энергоёмкости производства 1 тонны стали в ГДж;

***** – согласно критериев проектов устойчивого (в том числе зеленого) развития в РФ и требований к системе верификации проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 21.09.2021 № 1587, удельная энергоёмкость углеродистой стали должна составлять менее 0,283 т CO₂ экв./т продукции, высоколегированная сталь менее 0,352 т CO₂ экв./т продукции; среднмировой уровень удельных выбросов при производстве 1 т стали в 2017 г. составил 2,3 т CO₂ экв./т; в 2018 г. – 2,29 т CO₂ экв./т; в 2019 г. – 2,31 т CO₂ экв./т; в 2020 г. – 2,33 т CO₂ экв./т.

Позиция крупнейших российских металлургических предприятий России в ESG-рэнкинге от 15.03.2022 г.²²Table 4. Position of the largest Russian metallurgical enterprises in the ESG-ranking dated 03/15/2022²²

Предприятие	Место в рейтинге по направлению			Общее место в рейтинге
	«Окружающая среда» (E)	«Социальная сфера» (S)	«Корпоративное управление» (G)	
ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»	4	14	9	4
ПАО «Северсталь»	9	5	32	9
ЕВРАЗ	24	17	25	21
ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	31	19	14	22
МЕЧЕЛ	158	132	93	122

160 российских компаний. Позиции лидеров сталелитейного производства в ESG-рэнкинге представлены в табл. 4.

Согласно содержания п. 1 ст. 31.1 Федерального закона от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ (ред. от 30.12.2021 г.) «Об охране окружающей среды» юридические лица и индивидуальные предприниматели, осуществляющие хозяйственную и (или) иную деятельность на объектах I категории, обязаны получить комплексное экологическое разрешение. В свою очередь, согласно п. 12 ст. 31.1 указанного закона юридические лица и индивидуальные предприниматели, осуществляющие хозяйственную и (или) иную деятельность на объектах II категории, при наличии соответствующих отраслевых информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям вправе получить комплексное экологическое разрешение.

Министерством природных ресурсов и экологии РФ в апреле 2018 г. утвержден перечень, включающий в себя 300 объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, относящихся к I категории, вклад которых в суммарные выбросы, сбросы загрязняющих веществ в РФ составляет не менее чем 60 % (так называемый «Перечень 300») [15]. В нем значатся крупнейшие промышленные площадки черной металлургии: Череповецкая промышленная площадка, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», Магнитогорская промплощадка-1 и Магнитогорская промплощадка-2, Челябинский металлургический комбинат, Промплощадка АО «Карельский окатыш». Согласно ч. 6 ст. 11 Федерального закона от 21.07.2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законода-

тельные акты Российской Федерации» объекты I категории, включенные в «Перечень 300», обязаны обратиться в Росприроднадзор с заявкой на получение комплексного экологического разрешения в период с 01.01.2019 г. по 31.12.2022 г. включительно. К сожалению, до сих пор ни одному из металлургических предприятий России комплексные экологические разрешения (ESG-КЭР) за период с 2019 по 2021 гг. не выданы²³.

В настоящее время наблюдаются глобальные изменения – переход стран мира к низкоуглеродной экономике. Эксперты рабочей группы по раскрытию финансовой информации, связанной с климатом (TCFD – *Task Force on Climate-related Financial Disclosures*), отмечают, что этот переход может повлечь за собой масштабные политические, правовые, технологические и рыночные изменения в целях удовлетворения требований, связанных с изменением климата. Не отрицая высокую гуманистичность идеи устойчивого развития, направленной на сокращение эмиссии парниковых газов в атмосферу и сохранение биоразнообразия на Земле, считаем необходимым заявить, что в свете мирового геополитического кризиса 2022 г. и введения против России большинством стран мира экономических санкций, продвижение ESG-принципов, особенно их экологической компоненты, воспринимается как инструмент политического и экономического давления. Обращает на себя внимание в этой связи и содержание Климатического пакта Глазго, в котором продвигается идея об отказе от угольной энергетики и поэтапном прекращении «неэффективного субсидирования» ископаемых видов топлива в ближайшей перспективе.

Россия является одним из крупнейших экспортеров продукции черной металлургии. Основные направления экспорта – Турция, Тайвань, США, Италия, Мексика, Бельгия, Нидерланды, Германия, Испания, Южная Корея и др. [16]. С учетом того, что большинство стран мира выступают приверженцами ESG-принципов и продвигают климатическую политику, соблюдение указанных принципов невозможно игнорировать. Вместе с тем, мир еще не нашел адекватной замены

²² ESG-Рэнкинг российских компаний (от 15.03.2022). https://raex-rr.com/ESG/ESG_companies/ESG_rating_companies/2022.3/ (Дата обращения: 18.03.2022 г.).

²³ Перечень объектов негативного воздействия на окружающую среду, на которые выданы комплексные экологические разрешения. Официальный сайт Росприроднадзора. URL: <https://rpn.gov.ru/opendata/7703381225-objectker> (Дата обращение: 10.03.2022 г.).

продукции металлургического производства, которая находит широкое применение в таких отраслях как строительство, машиностроение, кораблестроение, медицина, сфера IT и др.

Выводы

Анализ результатов мониторинга среднемесячных значений СИ загрязнения атмосферного воздуха в городах Череповец, Новокузнецк, Липецк в 2020 – 2021 гг., а также среднесуточных значений СИ в г. Челябинск в 2021 г. показал, что, несмотря на проведение эксперимента по квотированию вредных выбросов и реализацию компенсационных мероприятий, эпизоды фиксации повышенных, высоких и очень высоких значений СИ загрязнения атмосферного воздуха продолжают сохраняться. Изучение официальных сайтов крупнейших металлургических предприятий России (ПАО «Северсталь», ЕВРАЗ, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» и МЕЧЕЛ) с целью выявления использования принципов ESG в их практической деятельности позволяет сделать вывод, что ПАО «Северсталь» и ЕВРАЗ публикуют на своих официальных сайтах отчеты об устойчивом развитии, климатические отчеты, занимаются рассмотрением сценарных ситуаций реализации компаниями климатической политики, занимаются мониторингом углеродоемкости и энергоемкости своей продукции. В климатических отчетах ПАО «Северсталь» и ЕВРАЗ сформулированы краткосрочные, среднесрочные и долгосрочные (ПАО «Северсталь») цели по сокращению интенсивности выбросов парниковых газов в атмосферный воздух. У ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» на официальном сайте представлен отчет об охране окружающей среды, социальные отчеты, а у ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» – отчет по устойчивому развитию и интегрированный годовой отчет. Климатические отчеты отсутствуют. Цели по сокращению интенсивности выбросов парниковых газов сформулированы только на среднесрочную перспективу. У компании МЕЧЕЛ отчеты об охране окружающей среды, экологические, климатические, интегрированные отчеты на официальном сайте не представлены. Среднесрочная цель по сокращению выбросов парниковых газов сформулирована без привязки к конкретному базовому периоду. Несмотря на использование ESG-принципов удельные выбросы оксида CO₂ экв. на 1 т продукции крупнейших предприятий черной металлургии в 2020 г. превышали установленные Постановлением Правительства РФ от 21.09.2021 г. № 1587 значения критериев проектов устойчивого (в том числе «зеленого») развития в 5 – 8 раз. Ни одному из выше перечисленных металлургических предприятий комплексные экологические разрешения (ESG-КЭР) за период с 2019 по 2021 гг. не выданы. С учетом формирующегося нового общемирового тренда развития, связанного с декарбонизацией

экономик, снижение углеродоемкости и энергоемкости продукции выступают необходимым условием повышения конкурентоспособности отечественных предприятий черной металлургии на мировом рынке и устойчивого развития российской экономики в целом. Важным компонентом продвижения ESG-принципов в России должны стать меры государственной поддержки исследований, связанных с использованием низкоуглеродных технологий, в том числе в черной металлургии, а также активное включение в реализацию ESG-принципов институциональных инвесторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Об утверждении Стратегии развития черной металлургии России на 2014 – 2020 гг. и на перспективу до 2030 г. и Стратегии развития цветной металлургии России на 2014 – 2020 гг. и на перспективу до 2030 года: Приказ Минпромторга России от 05.05.2014 № 839. <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70595824/> (Дата обращения 14.04.2022).
2. Рябков И.Л., Яшалова Н.Н. Влияние внешних факторов на деятельность предприятий черной металлургии. *Baikal Research Journal*. 2020;11(3):6. [https://doi.org/10.17150/2411-6262.2020.11\(3\).6](https://doi.org/10.17150/2411-6262.2020.11(3).6)
Ryabkov I.L., Yashalova N.N. The influence of external factors on ferrous metallurgy enterprises activity. *Baikal Research Journal*. 2020;11(3):6. (In Russ.). [https://doi.org/10.17150/2411-6262.2020.11\(3\).6](https://doi.org/10.17150/2411-6262.2020.11(3).6)
3. Штейнберг Е.Е. Влияние современных экологических инициатив на международную торговлю продукцией черной металлургии. *Российский внешнеэкономический вестник*. 2021;(1):121–128. <https://doi.org/10.24412/2072-8042-2021-1-121-128>
Shteinberg E.E. Impact of modern environmental initiatives on international trade in ferrous metal products. *Russian foreign economic bulletin*. 2021;(1):121-128. (In Russ.). <https://doi.org/10.24412/2072-8042-2021-1-121-128>
4. Lin B., Xu M. Good subsidies or bad subsidies? Evidence from low-carbon transition in China's metallurgical industry. *Energy Economics*. 2019;83:52–60. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2019.06.015>
5. Lin B., Xu M. Exploring the green total factor productivity of China's metallurgical industry under carbon tax: A perspective on factor substitution. *Journal of Cleaner Production*. 2019;233:1322–1333. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.137>
6. Du Z., Lin B. Analysis of carbon emissions reduction of China's metallurgical industry. *Journal of Cleaner Production*. 2018;176:1177–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.178>
7. Сталинская Е.В., Охтенъ А.А. Концептуальные основы стратегического управления устойчивым развитием металлургического предприятия. *Экономика промышленности*. 2012;(1-2(57-58)):353–360.
Stalinskaya E.V., Okhten' A.A. The conceptual framework for strategic management of a metallurgical enterprise's sustainable development. *Ekonomika promyshlennosti*. 2012;(1-2(57-58)):353–360. (In Russ.).

8. Амосова Ю.Е., Матвеева М.А. Экологически чистое производство как элемент устойчивого развития металлургических предприятий. *Вестник Южно-уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2019;19(1):43–49.
Amosova Yu.E., Matveeva M.A. Ecologically cleaner production as an element of sustainable development of metallurgical enterprises. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*. 2019;19(1):43–49. (In Russ.).
9. Самарина В.П. Черная металлургия европейского севера России: экономические, экологические и информационно-коммуникационные проблемы развития. *Север и рынок: формирование экономического порядка*. 2016;(2(49)):77–84.
Samarina V.P. Ferrous metallurgy of the European North of Russia: economic, ecological and information-communication development problems. *Sever i rynek: formirovanie ehkonomicheskogo poriyadka*. 2016;(2(49)):77–84.
10. Подгородецкий Г.С., Шульц Л.А. Современные направления развития и повышения энерго-экологической эффективности черной металлургии. *Экология и промышленность России*. 2016;20(4):46–52.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-4-46-52>
Podgorodetskii G.S., Shul'ts L.A. Modern directions of development and improvement of energy and ecological efficiency of the steel industry. *Ecology and Industry of Russia*. 2016;20(4):46–52. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-4-46-52>
11. Хансман Т., Фонтана П., Чиапперо А., Бот И., Рот Д.Л. Технологии оптимального рециклинга отходов черной металлургии. *Черные металлы*. 2008;(10):32–37.
Khansman T., Fontana P., Chiappero A., Bot I., Rot D.L. Technologies for optimal recycling of ferrous metallurgy waste. *Chernye metally*. 2008;(10):32–37.
12. Генда Ж.Т., Йокш М., Штиль Г., Эндеман Г. Энергетическая эффективность и природоохранный менеджмент в черной металлургии. *Черные металлы*. 2011;(2):41–50.
Genda Zh.T., Ioksh M., Shtil' G., Endeman G. Energy efficiency and environmental management in ferrous metallurgy. *Chernye metally*. 2011;(2):41–50.
13. *О создании и эксплуатации федеральной государственной информационной системы мониторинга качества атмосферного воздуха в городских округах Братск, Красноярск, Липецк, Магнитогорск, Медногорск, Нижний Тагил, Новокузнецк, Норильск, Омск, Челябинск, Череповец и Чита: Постановление Правительства РФ от 24.12.2019 № 1806*. <https://base.garant.ru/73361359/> (Дата обращения 14.04.2022).
14. *Перечень поручений по реализации Послания Президента Федеральному Собранию: утв. Президентом РФ 27.02.2019 № Пр-294*. <https://docs.cntd.ru/document/553820169> (Дата обращения 14.04.2022).
15. *Об утверждении перечня объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, относящихся к I категории, вклад которых в суммарные выбросы, сбросы загрязняющих веществ в Российской Федерации составляет не менее чем 60 процентов: Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 18.04.2018 г. № 154*. https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_301627/ (Дата обращения 14.04.2022).
16. Чернобровин В.П. Черная металлургия России в динамике (1970–2018 гг.). *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2020;20(1):7–17.
Chernobrovin V.P. Ferrous metallurgy of Russia in dynamics (1970–2018). *Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*. 2020;20(1):7–17. (In Russ.).

Сведения об авторах

Information about the Authors

Ольга Владимировна Глушакова, д.э.н., доцент, профессор кафедры экономики, учета и финансов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-9268-415X
E-mail: trinity@ktk.company

Ol'ga V. Glushakova, dDr. Sci. (Economics), Assist. Prof., Prof. of the Chair of Economics, Accounting and Finance, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-9268-415X
E-mail: trinity@ktk.company

Оксана Петровна Черникова, к.э.н., доцент, заведующий кафедрой экономики, учета и финансов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-5410-6623
E-mail: chernikovaop@yandex.ru

Oksana P. Chernikova, Cand. Sci. (Economics), Assist. Prof., Head of the Chair of Economics, Accounting and Finance, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-5410-6623
E-mail: chernikovaop@yandex.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

О. В. Глушакова – формирование концепции работы, анализ результатов, написание статьи.
О. П. Черникова – обзор литературы, написание статьи.

O. V. Glushakova – formation of the concept, analysis of the results, writing the text.
O. P. Chernikova – literature review, writing the text.

Поступила в редакцию 14.04.2022
После доработки 16.05.2022
Принята к публикации 18.05.2022

Received 14.01.2022
Revised 16.05.2022
Accepted 18.05.2022

Над номером работали:

Л.И. Леонтьев, главный редактор

Е.В. Протопопов, заместитель главного редактора

Е.А. Ивани, заместитель главного редактора

Л.П. Бащенко, заместитель ответственного секретаря

Е.Ю. Потапова, заместитель главного редактора по развитию

О.А. Долицкая, научный редактор

Е.М. Запольская, ведущий редактор

А.О. Гашникова, ведущий редактор

В.В. Расенец, верстка, иллюстрации

Г.Ю. Острогорская, менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 25.08.2023. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 15,0. Заказ 17955. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС.
119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1.
Тел./факс: (499) 236-76-17

Reduction of specific coke consumption in blast furnace by impact on thermal reverse zone

Development of flux-cored wire of Fe – C – Si – Mn – Cr – W – V system with additives of carbon-fluorine-containing material and titanium

Sintered powder high-entropy target cathodes for wear-resistant coatings

Effect of ring groove in a heat-insulating insert on efficiency of its work in blast channel of blast furnace tuyere

Influence of combined electromechanical processing modes of 40Kh steel on its structure and hardness

Effect of morphology and volume fraction of δ -ferrite on hydrogen embrittlement of stainless steel produced by electron beam additive manufacturing

High-temperature strength of die steel with regulated austenitic transformation during exploitation after quenching and tempering

Carbides of transition metals: Properties, application and production. Review. Part 2. Chromium and zirconium carbides

Thermodynamic assessment of conditions for co-reduction of zinc and iron by carbon from oxides of concentrates and waste from metallurgical enterprises

Physical properties and structure of boron-containing slags during reduction period of AOD process

Selective solid-phase reduction of iron in phosphorous oolite ores

Stressed state of the billet – mandrel system during production of hollow steel billet in a unit of continuous casting and deformation. Part 1

Investigation of electromagnetic furnaces with a C-shaped magnetic core

Structure and properties of HEA surface layer after electron-ion-plasma processing

Institutionalization of ESG-principles at the international level and in the Russian Federation, their impact on ferrous metallurgy enterprises. Part 2

**Зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-35456.**

Подписной индекс 70383.