

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

fermet.misis.ru

2025 Том 68 № 5
Vol. No.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Оценка технологической возможности совместной переработки
ильменитовых и перовскитовых концентратов

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Взаимодействие керамики на основе Al_2O_3 со шлаковым
расплавом 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Распределение бора между металлом и шлаком в процессе плавки
металлизированного сидеритового концентрата в электропечи

Физико-химические исследования расплавов стали 12Х18Н9ТЛ
для управления качеством литых изделий

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Издается с января 1958 г. Выпускается 6 раз в год

2025 Том 68 № 5
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:

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. Волынкина, д.т.н., советник, ОЮЛ «Кузбасская Ассоциация переработчиков отходов», г. Новокузнецк
С. М. Горбатов, 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., академик РАЕН, ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения», 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. П. Мешалкин, академик РАН, д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

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, академик РАЕН, д.т.н., профессор, Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

Издатель:

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Адреса подразделений редакции:

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@sibsiu.ru

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. Темлянец, 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., профессор, 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:



Editorial Board:

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.), Academician of RANS, Electrosteel Heavy Engineering Works JSC, 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. Mendeleyev Russian Chemical-Technological University, Moscow
Radik R. Mulyukov, Dr. Sci. (Phys.-Chem.), Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa

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.

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, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, 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: 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

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
Marcus Speidel, Dr. Natur. Sci., Prof., Swiss Academy of Materials, Switzerland
Nikolai A. Spirin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Ural Federal University, Yekaterinburg
Guoi Tang, 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.), Prof., 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

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.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Григорович К.В. Итоги XVI Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина 440

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Агафонов С.Н., Удоева Л.Ю., Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Оценка технологической возможности совместной переработки ильменитовых и перовскитовых концентратов 444
- Глухов И.В., Воронов Г.В., Шешуков О.Ю., Калганов М.В. Сравнительный анализ кинетического и диффузионного режимов горения природного газа в горелках дуговой сталеплавильной печи 454
- Сабиров Э.Р., Поколенко А.Ю., Бижанов А.М., Берсенева И.С., Спиринов Н.А. Исследование процесса науглероживания окатышей до содержания углерода более 4,5 % при металлизации в шахтных печах 461

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Александров А.А., Анучкин С.Н., Каневский А.Г., Румянцев С.Б., Григорович К.В. Взаимодействие керамики на основе Al_2O_3 со шлаковым расплавом 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO 468
- Кель И.Н., Жучков В.И., Заякин О.В. Корреляция структуры и характеристик ферросплавов 476
- Сафарова Д.Э., Базалеева К.О., Понкратова Ю.Ю., Алексеев А.В. Зависимость структуры и свойств сплава VT23 от параметров лазерного выращивания 482

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Лобанов Д.А., Сметанников А.Н., Уполовникова А.Г., Гуляков В.С. Особенности применения борсодержащих шлаков при выплавке нержавеющей стали 488
- Вусихис А.С., Тюшняков С.Н., Пикунин К.В., Агафонов С.Н., Леонтьев Л.И. Распределение бора между металлом и шлаком в процессе плавки металлизированного сидеритового концентрата в электропечи 495
- Гудов А.Г., Бурмасов С.П., Смирнов Л.А. Исследование формирования железоуглеродистых расплавов и технологические аспекты науглероживания 506
- Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Вязкость жидких сплавов кобальта с кремнием и бором: эксперимент и расчет 517

- Grigorovich K.V. Results of the 16th International Scientific Conference “Physicochemical Foundations of Metallurgical Processes” named after Academician A.M. Samarin 440

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- Agafonov S.N., Udoyeva L.Yu., Vusikhis A.S., Leont'ev L.I. Assessment of the technological possibility of joint processing of ilmenite and perovskite concentrates 444
- Glukhov I.V., Voronov G.V., Sheshukov O.Yu., Kalganov M.V. Comparative analysis of kinetic and diffusion modes of natural gas combustion in EAF burners 454
- Sabirov E.R., Pokolenko A.Yu., Bizhanov A.M., Berse-nev I.S., Spirin N.A. Carburization of pellets to a carbon content of more than 4.5 % during metallization in shaft furnaces 461

MATERIALS SCIENCE

- Aleksandrov A.A., Anuchkin S.N., Kanevskiy A.G., Rumyantseva S.B., Grigorovich K.V. Interaction of Al_2O_3 -based ceramics on with slag melt 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO 468
- Kel' I.N., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Correlation between the structure and properties of ferroalloys 476
- Safarova D.E., Bazaleeva K.O., Ponkratova Yu.Yu., Alekseev A.V. Dependence of structure and properties of VT23 alloy on laser deposition parameters 482

PHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

- Babenko A.A., Shartdinov R.R., Lobanov D.A., Smetan-nikov A.N., Upolovnikova A.G., Gulyakov V.S. Features of application of boron-containing slags in stainless steel smelting 488
- Vusikhis A.S., Tyushnyakov S.N., Pikulin K.V., Agafonov S.N., Leont'ev L.I. Boron distribution between metal and slag during melting of metalized siderite concentrate in electric furnace 495
- Gudov A.G., Burmasov S.P., Smirnov L.A. Formation of iron-carbon melts and technological aspects of carburization 506
- Olyanina N.V., Beltyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscosity of liquid alloys of cobalt with silicon and boron: Experiment and calculation 517

СОДЕРЖАНИЕ (продолжение)

CONTENTS (Continuation)

- Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Егiazарьян Д.К., Цым-
балист М.М., Орлов П.П. Влияние содержания ам-
фотерных оксидов в шлаке на характеристики вен-
тильного эффекта электрической дуги 526
- Швецов Д.П., Чикова О.А., Цепелев В.С., Сিনি-
цин Н.И., Вьюхин В.В. Физико-химические иссле-
дования расплавов стали 12Х18Н9ТЛ для управле-
ния качеством литых изделий 534

- Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Egiazaryan D.K., Tsym-
balist M.M., Orlov P.P. Influence of amphoteric oxi-
des content on valve effect characteristics of electric
arc 526
- Shvetsov D.P., Chikova O.A., Tsepelev V.S., Sini-
tsin N.I., V'yukhin V.V. Physico-chemical analysis
of 12Kh18N9TL steel melts for quality control of cast
products 534

**ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ**

**ECOLOGY AND RATIONAL USE
OF NATURAL RESOURCES**

- Григорьев Е.В., Капелюшин Ю.Е., Бильгенов А.,
Степанов Д.В., Халикулов А.А. Удаление хлора
из пыли дугового сталеплавильного производства
окислительным обжигом 543

- Grigor'ev E.V., Kapelyushin Yu.E., Bil'genov A., Stepa-
nov D.V., Khalikulov A.A. Removal of chlorine from
electric arc furnace dust by oxidative roasting 543

ИТОГИ XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.М. САМАРИНА

К. В. Григорович

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

✉ grigorov@imet.ac.ru

Для цитирования: Григорович К.В. Итоги XVI Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2025;68(5):440–443.

RESULTS OF THE 16TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE “PHYSICOCHEMICAL FOUNDATIONS OF METALLURGICAL PROCESSES” NAMED AFTER ACADEMICIAN A.M. SAMARIN

K. V. Grigorovich

■ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119334, Russian Federation)

✉ grigorov@imet.ac.ru

For citation: Grigorovich K.V. Results of the 16th International Scientific Conference “Physicochemical Foundations of Metallurgical Processes” named after Academician A.M. Samarin. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2025;68(5):440–443.

В период с 16 по 20 июня 2025 г. в ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, прошла XVI Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина, посвященная 70-летию юбилею ИМЕТ УрО РАН. Организаторами конференции выступили: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, ИМЕТ УрО РАН, Научный Со-

вет РАН по металлургии и материаловедению, Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина.

Первая конференция «Физико-химические основы металлургических процессов» состоялась в 1949 г. Она была создана Комиссией по физико-химическим основам производства стали при Институте металлургии им. А.А. Байкова Академии Наук СССР. Председа-



Общая фотография участников конференции

Group photo of the conference participants



Академики К.В. Григорович и А.А. Ремпель

Academicians K.V. Grigorovich and A.A. Rempel'

лем оргкомитета и организатором конференции был чл.-корр. АН СССР А.М. Самарин. Целью конференции, как было сформулировано на ее открытии, было: *«...ознакомление широких кругов металлургов с отечественными исследованиями в области физической химии производства стали и организация обмена опытом между научными работниками, занимающимися этими вопросами. Другая задача конференции заключалась в организации непосредственного контакта между научными работниками и производственными-сталеплавильщиками, чтобы способствовать скорейшему внедрению результатов теоретических исследований в практику производства стали»*. Эти цели актуальны и по сей день. Конференции проводились регулярно до 1965 г. в ИМЕТ им. А.А. Байкова. После смерти А.М. Самарина конференции были возобновлены в 1977 г. А начиная с 2012 г. стали опять проводиться регулярно один раз в два года в ИМЕТ РАН. В 2022 г. Оргкомитет конференции и АО «Объединенная металлургическая компания» (ОМК) приняли решение впервые провести конференцию на родине известного ученого-металлурга А.М. Самарина в городе Выксе при поддержке компании ОМК, которая была посвящена 120-летию со дня рождения А.М. Самарина и 265-летию со дня основания Выксунского металлургического завода.

Для участия в XVI Международной научной конференции в городе Екатеринбург было подано 207 заявок, приехали 182 участника из трех стран (России, Казахстана и Китая). В работе конференции приняли участие представители большинства крупнейших металлургических компаний, научно-исследовательских и отраслевых институтов, высших учебных заведений страны.

Спонсорами конференции выступили: ПАО «Трубная Металлургическая Компания», АО «Объединенная Металлургическая Компания», АО «Металлургический завод «Электросталь» и ООО «РОСАТОМ МеталлТех».

Открыл конференцию председатель Оргкомитета академик К.В. Григорович, который рассказал об истории Самаринской конференции и поздравил сотрудников ИМЕТ УрО РАН с юбилеем. С приветственным словом выступил директор ИМЕТ УрО РАН, академик А.А. Ремпель. О славной истории создания ИМЕТ УрО РАН, его становлении и плодотворной научной работе рассказала заведующая архивом института О.В. Поспелова.

После завершения торжественной части с пленарными докладами на конференции выступили: академик Л.И. Леонтьев (Президиум РАН), академик К.В. Григорович (ИМЕТ РАН), академик Л.А. Смирнов (УИМ), д.т.н. А.Н. Дмитриев (ИМЕТ УрО РАН), д.т.н. И.Ю. Пышминцев (ПАО «ТМК»), д.т.н. Л.И. Эфрон (АО «ОМК»), чл.-корр. РАН О.В. Заякин (ИМЕТ УрО РАН), д.т.н., проф. О.Ю. Шешуков (УрФУ), к.т.н. Е.В. Полевой (АО «ЕВРАЗ ЗСМК»), к.т.н. А.Д. Хорошилов (ООО «РОСАТОМ МеталлТех») и к.т.н. И.А. Логачев (АО «Композит»).

На конференции в трех залах работали восемь научных секций: *«Восстановительные процессы в металлургии»*, *«Современные сталеплавильные процессы»*, *«Новые процессы производства металлов и сплавов и аддитивные технологии»*, *«Цветная металлургия»*, *«Физикохимия металлических расплавов»*, *«Производство качественной стали»*, *«Производство ферросплавов»* и *«Информационные технологии в металлургии»*. Всего было заслушано 98 устных докладов. В рамках конференции были рас-



Академик Л.И. Леонтьев

Academician L.I. Leont'ev

смотрены и обсуждены самые актуальные вопросы и тематики:

- перспективы развития современной отечественной и мировой металлургии;
- применение цифровых технологий, включая нейросети и искусственный интеллект, в металлургической отрасли;
- актуальные технологии производства черных, цветных металлов и ферросплавов;
- экологические аспекты металлургии, включая использование зеленых технологий;
- аддитивные технологии и получение новых материалов с уникальными свойствами;
- новые подходы к описанию физико-химических процессов и т. д.

На закрытии конференции был отмечен высокий уровень представленных докладов. Двадцать участников конференции были награждены грамотами за лучший секционный доклад: С.А. Авраменко (ПАО «ММК»), К.П. Асланов (ИМЕТ УрО РАН), К.О. Базалева (РУДН), Ф.А. Басков (АО «Композит»), Д.Л. Вайнштейн (ООО НТВП «Поверхность»), Е.В. Григорьев (ЮУрГУ), А.С. Жуйкова (ФГБОУ ВО «УдГУ»), В.Г. Злобин (ОАО «Уралтрубпром»), О.А. Комолова (ИМЕТ РАН), А.Г. Кравченко (АО «ОМК»), Ли Шуайлун (КНР) (УрФУ), Д.А. Лубяной (КузГТУ г. Прокопьевск), А.А. Метелкин (АО «ЕВРАЗ НТМК»), Л.Ю. Михайлова (ИМЕТ УрО РАН), С.В. Муруев (АО «Металлургический завод «Электросталь»), В.А. Салина (ИМЕТ УрО РАН), Р.Б. Султангазиев (ХМИ им. Ж. Абишева, Казах-



Академик Л.А. Смирнов

Academician L.A. Smirnov

стан), А.А. Фадеев (ИМЕТ РАН), С.А. Федоров (ИМЕТ УрО РАН), Д.П. Швецов (УрФУ).

Участники конференции отмечали, что металлургия является стержнем экономики по своему значению для экономической независимости, стабильности и обороноспособности государства. Металлургический комплекс производит до 95 % конструкционных материалов для целого ряда смежных отраслей российской промышленности, таких как машиностроение, судостроение, энергетика, транспорт, строительство и т. д.

Важнейшей задачей, стоящей перед металлургией РФ, является ее модернизация: снижение уровней потребления сырья, энергии и воды, сокращение количества отвалных шлаков, шламов, выбросов парниковых газов. В соответствии с этим, задачи, стоящие перед металлургической наукой в новом тысячелетии, могут быть сформулированы следующим образом:

- реализация в черной металлургии концепции экономики замкнутого цикла, функционирующей на базе замкнутых цепей поставок в пределах региона с максимальной переработкой и сохранением ресурсов, повторным использованием, восстановлением и переработкой отходов, снижением нагрузки на экосистему и повышением степени рециркуляции отходов, потоков энергии;

- разработка низкоуглеродных технологий, процессов восстановления водородом, производство и переработка полупродукта с низким расходом углерода для снижения выбросов парниковых газов;

- реализация концепции развития современной черной металлургии в цифровой экономике в рамках нового технологического уклада Промышленность 4.0. Формирование новых направлений металлургической науки.

Научные исследования при этом должны играть определяющую роль, постоянно совершенствуя технологии и продукцию металлургической промышлен-

ности. Возрастает роль институтов высшего образования и подготовки высококвалифицированных специалистов. Все эти факторы создают новые условия для инновационного развития металлургического производства.

Для достижения поставленных целей необходимы государственные решения и финансовая поддержка государства и бизнеса. Нужны инвестиции в науку и исследования, в разработку новых технологий и их внедрение в промышленность. Нужны новые образовательные программы по металлургии в высших учебных заведениях.

Ведущим ученым Российской академии наук, с привлечением ученых и специалистов отрасли, необходимо сформулировать ключевые направления развития металлургии России и программу возрождения металлургической науки и образования на период до 2030 г., обеспечивающую реализацию поставленных задач. Программа должна предусматривать разработку новых технологий, повышение эффективности использования рудно-сырьевой базы металлургии с обеспечением максимального использования ресурсов и сокращением экспорта сырья, полуфабрикатов и продукции с низкой добавленной стоимостью. Должно быть предусмотрено формирование государственного заказа вузам на подготовку квалифицированных специалистов металлургического профиля для предприятий и исследовательских организаций с учетом ключевых направлений технологического развития и потребностей металлургических заводов, научно-исследовательских институтов и организаций.

Участники и оргкомитет конференции выражают глубокую благодарность за отличную организацию и проведение конференции Ученому секретарю конференции О.А. Комоловой, заместителю директора ИМЕТ УрО РАН А.С. Пайвину, всем членам локального оргкомитета и рабочей группы.

Сведения об авторе

Information about the Author

Константин Всеволодович Григорович, академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией Диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН
ORCID: 0000-0002-5669-4262
E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Konstantin V. Grigorovich, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-5669-4262
E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 16.09.2025
Принята к публикации 17.09.2025

Received 16.09.2025
Accepted 17.09.2025



УДК 669.053.2: 544.3

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-444-453



Оригинальная статья
Original article

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНитОВЫХ И ПЕРОВСКитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

С. Н. Агафонов¹, Л. Ю. Удоева¹, А. С. Вусихис¹, Л. И. Леонтьев^{1, 2, 3}

¹ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Президиум РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 32а)

✉ agafonovs@ya.ru

Аннотация. Актуальной задачей, стоящей перед современной металлургической промышленностью, является повышение комплексности использования минерального и техногенного сырья путем разработки новых технологий, основанных на принципе совместной переработки сырья из месторождений, отличающихся минеральным составом рудной составляющей, например, титансодержащих руд – ильменитовых и перовскитовых. Совместная переработка титансодержащих руд позволит повысить экологическую и экономическую эффективность переработки отечественного минерального сырья, а также создаст предпосылки для развития производства диоксида титана в России. С целью научного обоснования целесообразности совместной переработки разнотипного титанового сырья методом термодинамического моделирования установлено влияние температуры, расхода восстановителя и соотношения концентратов на процесс фазообразования при карботермическом восстановлении смесей концентратов. Рассмотрено распределение целевых металлов по продуктам взаимодействия, предложены оптимальные параметры процесса формирования богатых титановых шлаков. Оценены перспективы попутного извлечения редких и редкоземельных металлов. Термодинамический анализ процесса карботермического восстановления смесей, выполненный на модельных составах перовскитового концентрата (ПК) и ильменитового концентрата (ИК), показал, что при малых значениях соотношения ПК/ИК возможно образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия и содержание в шлаке редкоземельных элементов снизятся в разы по сравнению с их исходными значениями в перовскитовом концентрате. При соотношении ПК/ИК, равном 1, можно аккумулировать в сплаве до 2,5 % Nb при содержании в шлаке до 74 % TiO_2 . Преимущество совместной переработки ильменитового и перовскитового сырья пирометаллургическим способом заключается в возможности в рамках одной технологической схемы получать богатые титановые шлаки и селективно концентрировать редкие металлы в металлической фазе, отделяя их от титана, и редкоземельные металлы в шлаке.

Ключевые слова: титановые концентраты, ильменит, перовскит, карботермическое восстановление, термодинамическое моделирование

Благодарности: Работа выполнена по Государственному заданию Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН.

Для цитирования: Агафонов С.Н., Удоева Л.Ю., Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Оценка технологической возможности совместной переработки ильменитовых и перовскитовых концентратов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):444–453.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-444-453>

ASSESSMENT OF THE TECHNOLOGICAL POSSIBILITY OF JOINT PROCESSING OF ILMENITE AND PEROVSKITE CONCENTRATES

S. N. Agafonov¹, L. Yu. Udоеva¹, A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev^{1, 2, 3}

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

² National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

³ Presidium of the Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

✉ agafonovs@ya.ru

Abstract. An urgent task facing the modern metallurgical industry is to increase the complexity of using mineral and technogenic raw materials by developing new technologies based on the principle of joint processing of raw materials from deposits that differ in the mineral composition

of the ore component, for example, titanium-containing ores – ilmenite and perovskite. Joint processing of titanium-containing ores will improve the environmental and economic efficiency of processing domestic mineral raw materials, and will also create prerequisites for the development of titanium dioxide production in Russia. In order to scientifically substantiate the feasibility of joint processing of different types of titanium raw materials, the effect of temperature, reducing agent consumption and concentrate ratio on the phase formation process during carbothermic reduction of concentrate mixtures was established using thermodynamic modeling. The distribution of target metals by interaction products is considered, optimal parameters for the process of formation of rich titanium slags are proposed. The authors assessed the prospects for the associated extraction of rare and rare-earth metals. Thermodynamic analysis of the process of carbothermic reduction of mixtures, performed on model compositions of perovskite and ilmenite concentrates, showed that at low values of the perovskite concentrate / ilmenite concentrate (PC/IC) ratio, one can expect the formation of high-titanium slags with a TiO_2 content of more than 80 %. However, concentration of Nb extracted into the alloy and content of rare earth elements in the slag will decrease several times compared to their initial values in the perovskite concentrate. At a PC/IC ratio of 1, it is possible to accumulate up to 2.5 % Nb in the alloy with a TiO_2 content of up to 74 % in the slag. The advantage of joint processing of ilmenite and perovskite raw materials by the pyrometallurgical method is the ability to obtain rich titanium slags and selectively concentrate rare metals in the metallic phase, separating them from titanium, and rare earth metals in the slag within the framework of a single process flow sheet.

Keywords: titanium concentrates, ilmenite, perovskite, carbothermic reduction, thermodynamic modeling

Acknowledgements: The work was performed according to the State assignment of the Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS.

For citation: Agafonov S.N., Udоеva L.Yu., Vusikhis A.S., Leont'ev L.I. Assessment of the technological possibility of joint processing of ilmenite and perovskite concentrates. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):444–453. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-444-453>

ВВЕДЕНИЕ

Титан находит широкое применение в лакокрасочной, химической и других отраслях промышленности в виде металла и пигментного диоксида. Прекращение поставок титанового сырья в РФ из-за рубежа привело к дефициту пигментного диоксида на отечественном рынке. В то же время Россия обладает богатейшими месторождениями титановых руд [1], освоение которых заложено в ближайшие планы развития отрасли. Основным промышленным типом месторождений титана в России являются циркон-рутил-ильменитовые россыпи, обеспечивающие до 60 % добычи титана. Вторыми по значимости являются коренные месторождения ильменитовых и ильменит-титаномagnetитовых руд. Большая часть запасов титана находится в перовскит-титаномagnetитах рудах, вовлечение в производство которых остается проблематичным: с одной стороны, перовскитовые руды являются полиметаллическими и присутствие в них редких и редкоземельных металлов определяет их перспективность, с другой – на сегодняшний день нет достаточно эффективной технологии комплексной переработки такого вида сырья.

В настоящее время на Кольском полуострове наряду с добычей ильменитовых руд (Гремяха-Вырмес) приступили к освоению перовскит-титаномagnetитового месторождения Африканда, в рудах которого содержатся, кроме титаносодержащих минералов, ниобий и редкоземельные элементы (РЗЭ) [2 – 5].

Выбор способа вскрытия ильменитового концентрата предопределяет эффективность последующих технологических операций по получению диоксида титана. Согласно литературным данным, предложены и используются различные методы подготовки концентратов к их вскрытию. Выделяют пирометаллургические и гидрохимические способы разложения, суть которых заключается в отделении оксидов железа от диоксида титана.

Карботермическое восстановление ильменитовых концентратов с получением высокотитанистых шлаков (75 – 85 % TiO_2) и чугуна – довольно известный процесс и различные его вариации обычно вызваны особенностями сырья, либо задачами производства [6 – 8]. Плавку концентрата на высокотитанистый шлак ведут в электродуговой печи при температурах до 1600 °С, в качестве восстановителя применяют углеродсодержащий материал (кокс, антрацит и т. п.). Проведение плавки без флюсов предусматривает остаточное содержание FeO в шлаке на уровне 10 – 12 %. Добавки извести или кальцинированной соды [9] позволяют поднять извлечение железа в чугун до его остаточного содержания в шлаке 3 – 5 % FeO. В обоих случаях процесс ведут при 1600 – 1650 °С и степень извлечения титана в шлак практически одинакова.

При обогащении руд Африканды получают титаномagnetитовый и перовскитовый концентраты, последний содержит, мас. %: 48 – 50 TiO_2 ; 33 – 35 CaO; 2 – 4 РЗЭ; 0,9 – 1,2 (Nb, Ta) $_2\text{O}_5$ [10]. Разработанные в Кольском научном центре РАН технологические решения по переработке перовскитового концентрата основаны на различных гидрохимических способах разложения перовскита азотной, серной кислотой или ее смесью с азотной и соляной кислотами [11 – 14].

Пирометаллургия перовскитовых концентратов – область мало исследованная, поскольку на сегодняшний день наиболее рациональными выглядят гидрометаллургические способы вскрытия. Однако ряд принципиальных недостатков экологического аспекта, а именно, большие объемы агрессивных отходов (кислотные растворы, шламы, отходящие газы), требующих утилизации, снижают рентабельность кислотного разложения этого сложного вида титанового сырья. Использование карботермического восстановления для переработки титаносодержащих материалов (ильменитовый концентрат, рутил, титановый шлак и др.) [15; 16], в том числе и перовскитового концентрата [17], может

открыть новые перспективы для пирометаллургических процессов в технологии производства титана.

Известно, что высокотитанистые шлаки восстановительной плавки ильменитового концентрата тугоплавкие и «короткие» [18; 19], их вязкость зависит от содержания FeO, TiO₂ и основности (CaO/SiO₂) шлака [20; 21]. Для увеличения плавкости используют добавки оксида кальция, приводя отношение CaO/TiO₂ в область эвтектического состава с температурой плавления 1460 °С [22]. Основываясь на технологии переработки ильменитовых концентратов, рассмотрена возможность использования перовскитового концентрата как кальцийсодержащей добавки в качестве флюса. Преимуществом совместной переработки ильменитовых и перовскитовых концентратов является возможность в рамках одной комплексной технологической схемы получать титановые продукты и попутно извлекать редкие и редкоземельные металлы.

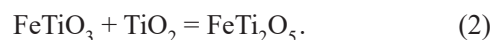
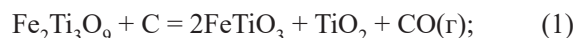
Для обоснования возможности совместной переработки ильменитового и перовскитового концентратов выполнен термодинамический анализ взаимодействий смеси концентратов с углеродом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследованиях использовали пробы ильменитового концентрата (ИК) и перовскитового концентрата (ПК), химический и фазовый составы которых приведены в табл. 1. Методами РФА, СЭМ и РСМА установлено, что титан в ИК сосредоточен в рутиле TiO₂ и продукте лейкоксенизации ильменита – псевдурителе Fe₂O₃·3TiO₂. В пробе ПК основными рудными минералами являются перовскит CaO·TiO₂, титанит CaTiSiO₅ и ульвошпинель Fe₂TiO₄. Редкие металлы, в частности ниобий, содержатся в лопарите (5,0 %), анкилите (1,9 %) и торите (26,5 %), а редкоземельные (Ce, La, Nd) – в перовските (2,8 %) и лопарите (22,8 % Ce).

Для оптимизации параметров процесса, а также расчета равновесного состава продуктов и основных технологических показателей выполнено термодинамическое моделирование с использованием программного пакета HSC 6.12 Chemistry (Outotec Oy) [23]. В расчеты закладывали составы рабочего тела, близкие к пробам концентратов, взятых для дальнейших экспериментальных исследований. Поскольку в базе данных программы нет сведений по псевдуриту, его заменили ильменитом и рутилом по реакции (1), так как,

по данным работы [24], восстановление псевдуритила протекает через последовательное образование ильменита, а затем дититаната:



Для упрощения расчетов, учитывая существенное влияние на процесс в основном рудных минеральных составляющих, для термодинамического анализа использовали модельные составы ПК и ИК с соотношением основных элементов, аналогичным реальным пробам титанового сырья, мас. %:

- перовскитовый концентрат – 60 CaO·TiO₂, 10 TiO₂, 10 SiO₂, 10 Fe₂TiO₄, 9 CaCO₃, 1 Nb₂O₅;
- ильменитовый концентрат – 40 FeO·TiO₂, 50 TiO₂, 8 Fe₂O₃, 2 SiO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным фактором оценки эффективности совместной переработки смесей рассматриваемого титансодержащего сырья является определение рационального соотношения ПК/ИК в шихте карботермического восстановительного обжига.

Рассмотрено равновесие в химически реагирующих системах ПК–ИК – углерод для соотношений ПК/ИК, равных 0,2; 0,5; 0,8; 1,0 в зависимости от температуры в интервале 700 – 1700 °С и расхода восстановителя. Расчеты выполнены на 100 кг смеси плюс углерод в инертной атмосфере (100 моль N₂).

Независимо от соотношения компонентов смесей, металлический продукт, кроме железа (основа сплава), содержит карбиды ниобия, титана и силициды железа, доля которых возрастает симбатно с расходом углерода (рис. 1). С увеличением соотношения ПК/ИК закономерно растет концентрация в сплаве ниобия в виде NbC (от 0,7 до 2,7 %), поскольку повышается его исходное содержание в смеси. При 1500 °С заметный переход ниобия в сплав возможен при расходах восстановителя выше 4 кг/100 кг смеси независимо от соотношения ПК/ИК. Титан появляется в сплаве при больших содержаниях углерода в шихте: при ПК/ИК, равном 0,2 и 0,4 – выше 6 кг С, при 0,8 – выше 5 кг С и при 1,0 – выше 4 кг С на 100 кг смеси.

По мере увеличения в смеси ПК ожидаемо растет соотношение в шлаке TiO₂/CaO·TiO₂, возрастаая, напри-

Таблица 1. Химический состав ильменитового и перовскитового концентратов

Table 1. Chemical composition of ilmenite and perovskite concentrates

Концентрат	Ti	Fe	Al	Ca	Mg	Cr	Ce	Si	Nb
Ильменитовый	41,43	18,90	1,53	0,13	0,22	0,60	–	0,90	–
Перовскитовый	20,78	7,23	0,71	16,79	1,67	–	0,49	5,25	0,81

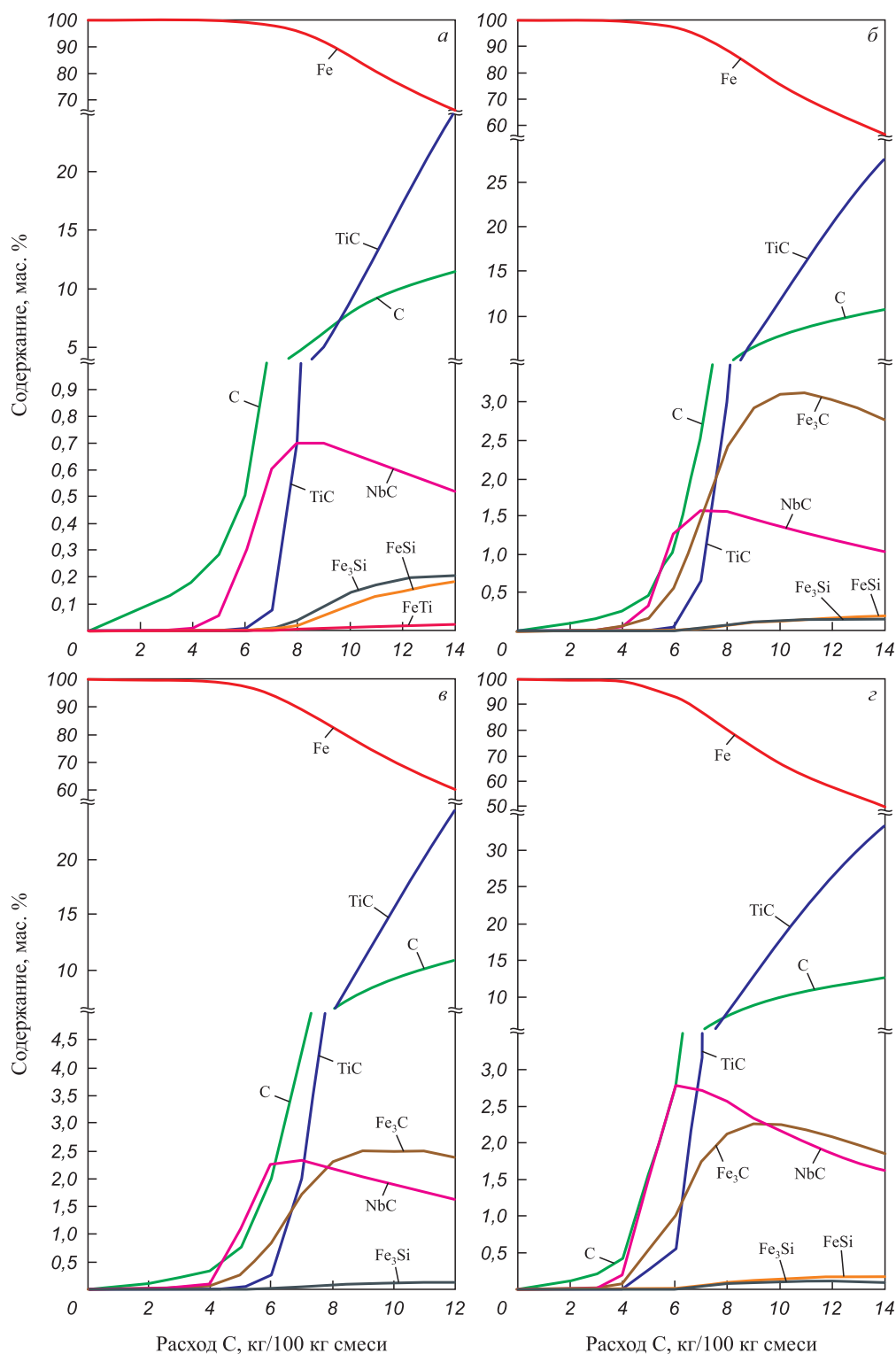


Рис. 1. Зависимость равновесного состава шлаков восстановления модельной смеси руды и концентрата с различным соотношением ПК/ИК:

а – 0,2; б – 0,5; в – 0,8; г – 1,0 от расхода восстановителя при температуре 1500 °С

Fig. 1. Dependence of equilibrium composition of the slags from reduction of the model mixture of ore and concentrate with different PC/IC ratios on consumption of the reducing agent at a temperature of 1500 °C:

а – 0.2; б – 0.5; в – 0.8; г – 1.0

мер, при 1 кг С от 4,5 при ПК/ИК, равном 0,2, до практически сравнимых содержаний (1,1) при ПК/ИК, равном 1 (рис. 2). Следует отметить, что, согласно модели,

с повышением расхода углерода в шлаке растет доля низших оксидов титана, причем в основном за счет восстановления титана из рутила (TiO₂) и ильменита

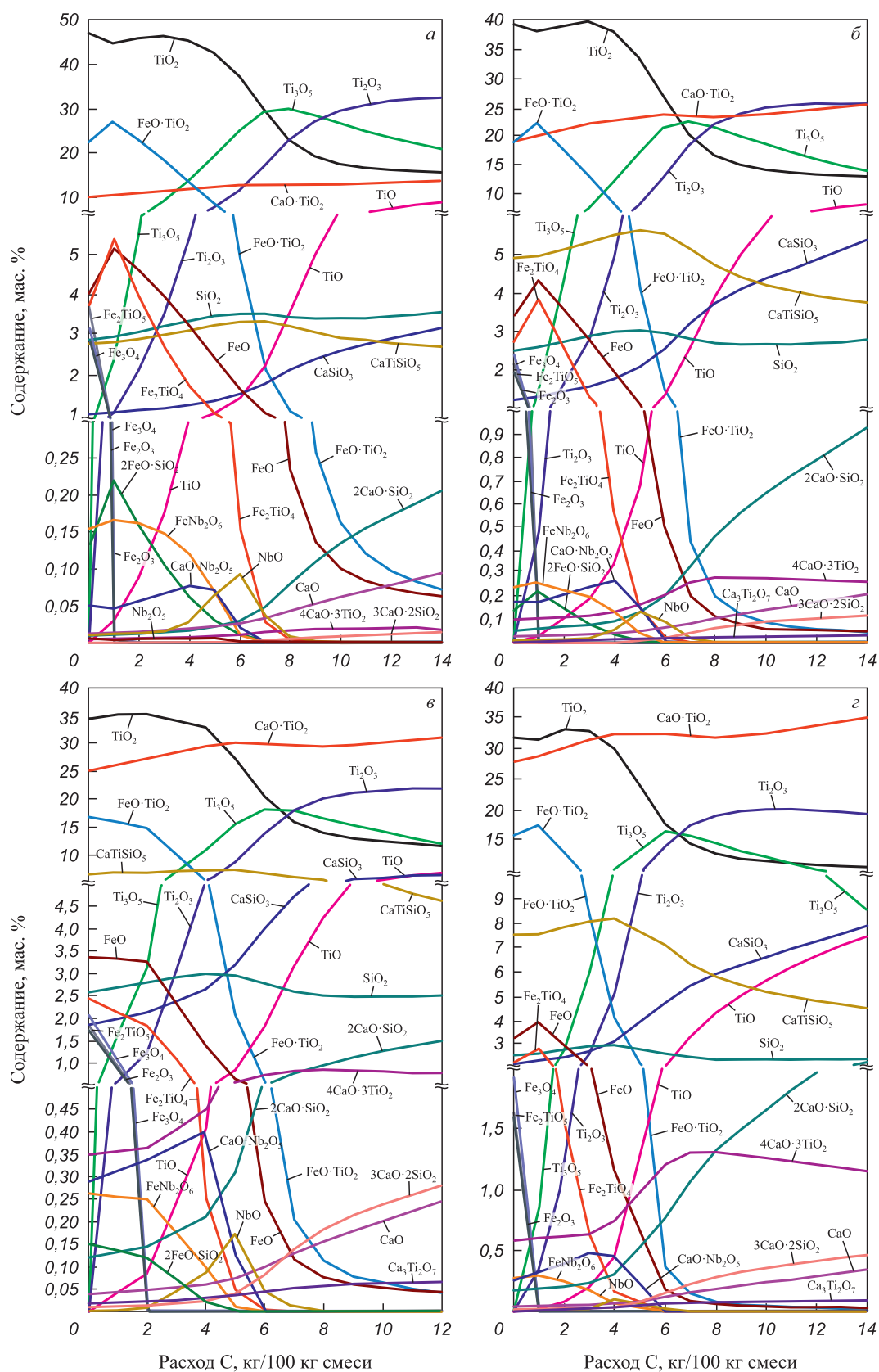


Рис. 2. Зависимость равновесного состава сплавов восстановления модельной смеси руды и концентрата с различным соотношением ПК/ИК:

а – 0,2; б – 0,5; в – 0,8; г – 1,0 от расхода восстановителя при температуре 1500 °С

Fig. 2. Dependence of equilibrium composition of the alloys from reduction of the model mixture of ore and concentrate with different PC/IC ratios on consumption of the reducing agent at a temperature of 1500 °C:

а – 0.2; б – 0.5; в – 0.8; г – 1.0

($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), т. е. минеральных составляющих ильменитового концентрата. При этом содержание перовскита ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) изменяется незначительно, плавно возрастающая в пределах 5 – 8 % во всем исследуемом интервале расхода восстановителя. При 1500 °С восстановление титана из рутила и ильменита начинается уже при малых содержаниях углерода, достигая максимума, например, в случае Ti_3O_5 , при 6 – 8 кг восстановителя на 100 кг смеси концентратов. С увеличением в смеси содержания ПК доля низших оксидов (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO) снижается, что положительно влияет на технологические свойства шлака.

В табл. 2 приведены равновесные составы продуктов восстановления смесей ИК и ПК при 1500 °С. Для каждого соотношения ПК/ИК выбраны расходы углерода, соответствующие по термодинамическим моделям началу и максимуму перехода ниобия в сплав. До извлечения ниобия в сплав железный продукт соответствует низко- или среднеуглеродистой стали (<0,25 или не более 0,55 % С), с полным переходом ниобия в металлическую фазу в виде карбида образуется чугуи.

Расчеты изменения равновесного состава продуктов карботермии от температуры на примере смеси концентратов с соотношением ПК/ИК, равном 1,0, при расходе восстановителя, выбранного в соответствии с условиями начала перехода ниобия в сплав (4 кг С) и его максимального извлечения (6 кг С) показали, что появление ниобия в сплаве возможно при температуре выше 900 °С независимо от количества углерода в шихте. В области максимума содержания NbC (выше 1200 °С) в сплав может переходить титан также в виде карбида, достигая 0,5 % при 1500 °С. При высоких температурах появляются металлический ниобий и силициды железа.

Количество продуктов восстановления титана в шлаке при выбранных расходах углерода в исследуемом интервале температур возрастает в случае Ti_3O_5 , Ti_2O_3 на два порядка – от десятых долей процента до 10 и 15 % при 4 и 6 кг С соответственно. Монооксид TiO образуется после 1000 °С и его прирост с температурой чувствительнее к количеству восстановителя.

До 1100 °С восстановление железа из ильменита ведет к увеличению в шлаке рутила, доля которого при дальнейшем повышении температуры резко снижается в результате восстановления титана из TiO_2 до низших оксидов.

При этом во всем температурном интервале содержание в шлаке соединений четырехвалентного титана, связанного с кальцием (перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, сфен CaTiSiO_5), меняется незначительно, что говорит об устойчивости титана (IV) к восстановлению в составе кальцийсодержащих минералов. В этой связи резонно вносить в шихту карботермической плавки добавки флюса в виде CaO , что должно ингибировать образование низших оксидов титана, предотвращая формирова-

ние тугоплавких шлаков с высокой температурой плавления/кристаллизации. По данным работ [18; 25], при переработке высокотитанистого сырья относительно легкоплавкие шлаки с температурой кристаллизации 1400 – 1450 °С и содержанием TiO_2 порядка 60 % образуются при основности (CaO/SiO_2), равной 4,0. В данном случае в расчетных составах шлаков для смесей с соотношением ПК/ИК от 0,2 до 1,0 основность возрастает от 1,4 до 2,5 соответственно (рис. 3) и определяется в целом исходным отношением CaO/SiO_2 в ПК, поскольку в ИК содержание CaO не более 0,3 %, а SiO_2 около 2,0 %. Для кондиционирования шлака до желаемого отношения CaO/SiO_2 , равного 4,0, необходимо введение в шихту плавки добавок CaO , например, в смесь с ПК/ИК, равном 1, достаточно на 100 кг добавить 9,2 кг флюса (рис. 3).

Таким образом, термодинамический анализ процесса карботермического восстановления смесей, выполненный на модельных составах ПК и ИК, показал, что при малых значениях соотношения ПК/ИК можно ожидать образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия и содержание в шлаке РЗЭ снизятся в разы по сравнению с их исходными значениями в ПК. При соотношении ПК/ИК, равном 1, можно аккумулировать в сплаве до 2,5 % Nb при содержании в шлаке до 74 % TiO_2 (табл. 2). Однако концентрация РЗЭ в шлаке снизится и в этом случае, но не более, чем в 1,5 раза.

Для прогнозирования состава продуктов восстановительной плавки смеси ПК и ИК проведено термодинамическое моделирование процесса в интервале 700 – 1700 °С. В расчетах использовали полные химические и вещественные составы проб титановых концентратов (табл. 1), принятых к исследованию, в соотношении ПК/ИК, равном 1.

Температурные зависимости равновесных составов продуктов взаимодействия рассчитаны при двух

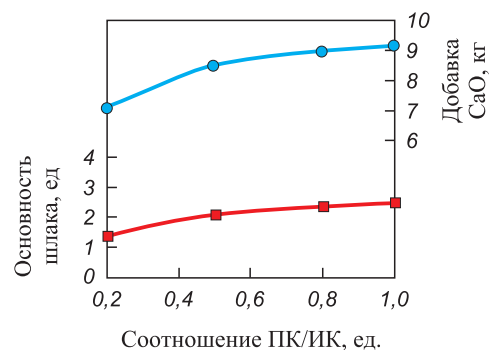


Рис. 3. Расчетная зависимость основности шлаков карботермического восстановления модельных смесей и количества флюса для его кондиционирования от соотношения ПК/ИК

Fig. 3. Calculated dependence of basicity of the slags from carbothermic reduction of the model mixtures and the flux amount for its conditioning on PC/IC ratio

Таблица 2. Равновесные составы продуктов взаимодействия смесей ПК и ИК с углеродом
Table 2. Equilibrium compositions of the interaction products of mixtures of PC and IC with carbon

ПК/ИК	Исходное содержание в смеси, %					Расход углерода, кг/100 кг смеси	Состав продуктов восстановления											
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CaO		SiO ₂	сплав, %			шлак, %							
								выход	Fe	C	Nb	Ti	выход	CaO	SiO ₂	TiO ₂	FeO	Nb ₂ O ₅
0,2	69,3	16,2	6,2	0,17	4,8	3,33	4,0	11,0	100,0	0	0	0	79,5	5,9	4,0	80,3	9,7	0,1
							8,0	16,9	96,0	2,8	0,6	0,6	66,6	6,5	4,0	89,0	0,5	0
0,5	64,6	15,0	5,3	0,33	10,0	4,67	5,0	12,7	99,6	0,1	0,3	0	75,4	12,1	5,7	78,8	3,0	0,4
							7,0	14,7	95,6	3,0	1,4	0	70,3	12,5	5,9	81,2	0,4	0
0,8	62,4	13,6	4,5	0,45	13,4	5,65	3,0	8,1	99,8	0,2	0	0	84,0	15,0	6,4	70,5	7,6	0,5
							6,0	13,0	95,5	2,3	2,0	0,2	73,4	15,9	6,9	76,7	0,5	0
1,0	61,2	12,9	4,1	0,50	15,2	6,10	4,0	10,3	99,4	0,4	0,2	0	83,5	17,5	7,1	71,7	3,0	0,7
							6,0	12,6	93,9	3,2	2,5	0,4	74,1	18,3	7,3	74,1	0,3	0

Таблица 3. Состав шихты карботермического восстановления смесей ПК и ИК при их соотношении, равном 1
Table 3. Composition of the charge of carbothermic reduction of mixtures of perovskite and ilmenite concentrates with a PC/IC ratio equal to 1

Состав шихты	Содержание, %									
	Al	Ca	Ce	Fe	Mg	Nb	Si	Ta	Ti	Cr
Смесь руды и концентрата	1,12	8,5	0,25	13,1	2,10	0,405	3,10	0,007	31,11	0,32
Шихта 1 (100 кг смеси, 10 кг CaO, 4 кг C)	0,98	7,50	0,22	11,5	1,84	0,360	2,72	0,006	27,29	0,26
Шихта 2 (100 кг смеси, 10 кг CaO, 6 кг C)	0,96	7,33	0,22	11,3	1,81	0,350	2,67	0,006	26,82	0,26

Таблица 4. Расчетный состав продуктов взаимодействия смеси проб ПК и ИК при 1500 °С
Table 4. Calculated composition of the interaction products of a mixture of perovskite and ilmenite concentrate samples at 1500 °C

Шихта	Расход углерода, кг	Выход сплава, %	Содержание элементов в сплаве, %					Выход шлака, %	Содержание в шлаке, %						
			Fe	C	Nb	Cr	Ti		TiO ₂	CaO	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
1	4	12,1	98,9	0,5	0	0,6	0	89,3	59,2	25,8	7,8	0,7	0,35	2,3	1,6
2	6	14,9	90,3	4,3	2,7	2,0	0,7	85,6	62,4	24,3	8,9	0	0,41	2,3	1,7

расходах восстановителя: 4 кг С на 100 кг смеси концентратов, исключая переход в сплав титана в виде карбида, и 6 кг С, обеспечивающих максимальное извлечение в сплав ниобия. Добавки флюса взяты в количестве 10 кг CaO/100 кг смеси концентратов. Составы шихты для обоих вариантов представлены в табл. 3. Согласно расчетам, при низком расходе углерода (4 кг/100 кг смеси) сплав состоит в основном из железа с примесью хрома (0,6 %) и углерода (0,5 %) (табл. 4). При 1500 °С доля NbC в сплаве составляет сотые доли процента. Титан (IV) содержится в шлаке в основном в виде $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (до 45 %), TiO_2 (до 22 %) и CaTiSiO_5 (10 %), а также солей магнезия MgTiO_3 , MgTi_2O_5 в количестве 1,0 – 1,5 %. Остальной титан представлен субоксидами: 2 % Ti_2O_3 , 4 % Ti_3O_5 и 0,5 % TiO . Его общее содержание в шлаке в пересчете на TiO_2 равно 59,2 %. Ниобий из ниобатов железа и кальция с повышением температуры тоже переходит в низшие оксиды – NbO_2 и NbO . Церий из диоксида CeO_2 частично восстанавливается до алюмината $\text{Ce}^{3+}\text{AlO}_3$, полностью оставаясь в шлаке.

При расходах углерода выше стехиометрически необходимого для полного восстановления железа (6 кг С) в сплаве содержится 3 % Nb в виде карбида и 2,0 % Cr, извлечение которых в железный продукт близко к 100 % (табл. 4). Полностью переходит в сплав и тантал, аналогично ниобию в виде карбида (0,06 % TaC). Восстановление титана до карбида начинается с 1000 °С, достигая максимума при 1500 – 1600 °С, что составляет 0,7 % Ti. При более высоких расходах углерода его концентрация возрастает до 4,4 %, опережая ниобий. По содержанию углерода железный продукт относится к чугунам (4,3 % С). С увеличением расхода углерода до 6 кг существенных изменений качественного состава шлака не происходит. Количественно с повышением температуры резко сокращается доля субоксидов NbO и NbO_2 , составляющих при 1500 °С менее 0,01 и 0,02 % соответственно, а содержание низших оксидов титана возрастает до 10 %. Церий постоянен как в формах нахождения в шлаке, так и по их соотношению. Следует отметить, что при выбранном составе смеси с ПК/ИК, равном 1, концентрация церия в шлаке (0,4 % CeO_2) в сравнении с его содержанием в ПК (0,6 % CeO_2) будет ниже в 1,5 раза. Другие компоненты сырья (Al, Mg, Si) из нерудных минералов находятся в шлаке в виде простых или сложных (двойных, тройных) оксидов, но содержание их невелико и ограничивается единичными процентами. Как показали расчеты, введенного количества флюса (по 10 кг CaO) недостаточно для получения шлаков с заданной основностью: при расходах 4 и 6 кг отношение CaO/SiO_2 составило 3,4 и 2,7 соответственно. Таким образом, в первом случае в шихту следует добавлять не 10, а 15 кг CaO, во втором – 20 кг CaO. Если недостаток кальция компенсировать увеличением доли ПК в смеси, то в образующемся титановом шлаке

должно повысится содержание редких и редкоземельных металлов.

Выводы

Преимущество совместной переработки ильменитового и перовскитового сырья пирометаллургическим способом заключается в возможности в рамках одной технологической схемы получать богатые титановые шлаки и селективно концентрировать редкие металлы в металлической фазе, отделяя их от титана, и редкоземельные металлы в шлаке. Кроме того, нет необходимости обогащать до концентрата перовскит-титаномagnetитовую руду, удаляя из нее железосодержащие минералы и кальцит.

Согласно полученным термодинамическим моделям, процесс совместного восстановления ильменитового и перовскитового концентратов протекает с образованием железного сплава и высокотитанистого шлака (более 70 % TiO_2), состав продуктов плавки зависит от температуры и расхода углерода. При температуре 1500 °С и расходах восстановителя ниже стехиометрически необходимого для извлечения ниобия в сплав, железный продукт соответствует низко- или среднеуглеродистой стали (не более 0,55 % С), с полным переходом ниобия в металлическую фазу в виде карбида образуется чугун.

При низких значениях соотношения ПК/ИК < 0,5 можно ожидать образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия будет низкой, а концентрация в шлаке РЗЭ сократится в несколько раз по сравнению с исходной в руде. Восстановлением смеси концентрата с соотношением ПК/ИК, равным 1, при температуре 1500 °С и расходе восстановителя 6 кг на 100 кг смеси можно полностью перевести ниобий в сплав, содержащий до 3,0 % Nb, получив богатый по титану шлак (62 – 74 % TiO_2). Концентрация церия, как и других РЗЭ, снизится в этом случае не более, чем в 1,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Титановое сырье России. *Российский химический журнал*. 2010;54(2):73–86.
Bykhovskii L.Z., Tigunov L.P. Titanium raw materials of Russia. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2010;54(2):73–86. (In Russ.).
2. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат – перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции. *Комплексное использование минерального сырья (КИМС)*. 2015;(2(293)):26–34.
Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Petrov V.B., Mayorov V.G. Perovskite concentrate - as a source for titanium and rare-metal products. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya (KIMS)*. 2015;(2(293)):26–34. (In Russ.).

3. Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л. Африканда: начало истории. В сб.: *Труды VIII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, (18–19 апреля 2011 г.)*. 2011:23–30.
4. Соколов С.В., Нечелюстов Г.Н., Быстров И.Г. Щелочной магматизм земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов. Школа «Щелочной магматизм Земли». В сб.: *Труды XXXIII Международной конференции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук*. 2016:116–118.
Sokolov S.V., Nchelyustov G.N., Bystrov I.G. Alkaline magmatism of the Earth and related deposits of strategic metals. School “Alkaline magmatism of the Earth”. In: *Proceedings of the XXXIII Int. Conf. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences*. 2016:116–118. (In Russ.).
5. Герасимова Л.Г., Артеменков А.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции. *Арктика: экология и экономика*. 2024;14(2):217–225.
<https://doi.org/10.25283/2223-4594-2024-2-217-225>
Gerasimova L.G., Artemenkov A.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S. Titanium-rare metal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their joint processing to obtain scarce products. *Arctic: Ecology and Economics*. 2024;14(2):217–225. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25283/2223-4594-2024-2-217-225>
6. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А., Петрунько А.Н. Электрометаллургия и химия титана. Москва: Наука; 1982:276.
7. Ma N., Warner N.A. Smelting reduction of ilmenite by carbon in molten pig iron. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1999;38(3):165–173.
8. 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>
9. Гудим Ю.А., Мейржан А., Рошин В.Е. Возможности пирометаллургического обогащения ильменитовых концентратов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgia*. 2016;16(1):23–32. <http://dx.doi.org/10.14529/met160103>
Gudim Yu.A., Meirzhan A., Roshchin V.E. Possibilities of pyrometallurgical enrichment of ilmenite concentrates. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*. 2016;16(1):23–32. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.14529/met160103>
10. Мотов Д.Л. Технологическое решение проблемы перовскита. В сб.: *Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, (2–5 мая 2010 г.)*. 2010:187–192.
11. Горощенко Я.Г., Мотов Д.Л., Белокосков В.И. и др. К вопросу и выборе схемы технологического процесса для получения титановых пигментов из перовскитового концентрата с попутным извлечением редких металлов. *Сборник трудов по химической технологии минерального сырья Кольского полуострова*. Ленинград: Издательство АН СССР; 1959;1:148–221.
12. Киселев Ю.Г., Щукина Е.С. Растворимость гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита, в серной кислоте. *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2017;(2):81–86.
Kiselev Yu.G., Shchukina E.S. The solubility of the hydrated product obtained by perovskite nitric acid treatment in sulfuric acid. *Bulletin of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences*. 2017;(2):81–86. (In Russ.).
13. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. Preparation of titanium dioxide for heat-resistant sealants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011;45(4):511–516. <https://doi.org/10.1134/S0040579513050035>
14. Герасимова Л.Г., Мельник Н.А., Николаев А.И., Петров В.Б., Щукина Е.С., Быченя Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка. *Экология промышленного производства*. 2015;89:54–58.
Gerasimova L.G., Mel'nik N.A., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Shchukina E.S., Bychenya Yu.G. Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radiation assessment. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2015;89:54–58. (In Russ.).
15. Rezan S.A., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrate. *ISIJ International*. 2012;52(3):363–368.
16. Xiao J., Jiang B., Huang K., Jiao S., Zhu H-m. Selective reduction of TiO_2-SiO_2 in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide. In: *The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2016:419–425. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48093-0_52
17. Будин О.Н., Кропачев А.Н., Агафонов Д.Г., Черепов В.В. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018;(5):23–30.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>
Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V. Study into carbothermic method of titanium raw material decomposition in case of artificially synthesized perovskite. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2018;(5):23–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>
18. Васютинский Н.А. Титановые шлаки. Москва: Металлургия; 1972:208.
19. Асанов А.В., Аношкин И.В., Мальков А.В., Сенин А.В., Рошин А.В. Влияние химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков. *Вестник ЮУрГУ*. 2008;(9):7–9.
Asanov A.V., Anoshkin I.V., Mal'kov A.V., Senin A.V., Roshchin A.V. Influence of chemical composition and temperature on the viscosity of high-titanium slags. *Bulletin of SUSU*. 2008;(9):7–9. (In Russ.).
20. Jing J., Guo Y., Wang S., Chen F., Yang L., Yang J., Xu F., Yu L. Melting properties and phase composition transformation of Ti-bearing electric furnace slags in $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-50\%TiO_2$. *Metals and Materials International*. 2024;30:2045–2056.
<https://doi.org/10.1007/s12540-024-01630-y>
21. Yan Z.-m., Lv X.-w., Li Z.-s. Physicochemical properties and structure of titania-containing metallurgical slags: A review. *Journal of Iron and Steel Research International*.

2022;29:187–206.

<https://doi.org/10.1007/s42243-021-00678-z>

22. Daněk V., Nerád I. Phase diagram and structure of melts of the system $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Chemical Papers*. 2002; 56(4):241–246.
23. Roine A. HSC Chemistry. Version 6.12 for Windows, Outotec Research Oy. Pori, Finland; 1974–2007.
24. Сафонов А.В., Якушевич Н.Ф., Лебошкин В.Н., Шадрин В.Н., Гордин С.О. Углетермическое восстановление

ильменитовых концентратов в твердой фазе. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2004;47(2):19–22.

Safonov A.V., Yakushevich N.F., Leboshkin V.N., Shadrin V.N., Gordin S.O. Carbothermic reduction of ilmenite concentrates in the solid phase. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004;47(2):19–22. (In Russ.).

25. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. Москва: Металлургия; 1997:432.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сергей Николаевич Агафонов, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Людмила Юрьевна Удоева, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-8699-6587

E-mail: lyuud@yandex.ru

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Sergei N. Agafonov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Lyudmila Yu. Udоеva, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-8699-6587

E-mail: lyuud@yandex.ru

Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser, Presidium of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS"; Chief Researcher, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

С. Н. Агафонов – проведение расчетов, проведение экспериментов.

Л. Ю. Удоева – постановка задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

А. С. Вусихис – постановка задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

Л. И. Леонтьев – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование статьи.

S. N. Agafonov – calculations, conducting experiments.

L. Yu. Udоеva – setting the research task, calculations, writing the text, drawing conclusions.

A. S. Vusikhis – setting the research task, calculations, writing the text, drawing conclusions.

L. I. Leont'ev – scientific guidance, analysis of research results, editing the text.

Поступила в редакцию 08.07.2025

После доработки 10.07.2025

Принята к публикации 28.08.2025

Received 08.07.2025

Revised 10.07.2025

Accepted 28.08.2025



УДК 621.365.2:662.612.11/321/322

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-454-460



Оригинальная статья

Original article

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКОГО И ДИФфуЗИОННОГО РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГОРЕЛКАХ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

И. В. Глухов^{1,2}, Г. В. Воронов¹, О. Ю. Шешуков^{1,3}, М. В. Калганов^{1,2}

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

² ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ВНИИМТ) (Россия, 620137, Екатеринбург, ул. Студенческая, 16)

³ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

✉ ermia12@yandex.ru

Аннотация. В современных дуговых сталеплавильных печах (ДСП) для снижения расхода электроэнергии и интенсификации тепловой работы широко применяется нагрев шихты продуктами сгорания природного газа с технологическим кислородом. В существующих горелках, применяемых на ДСП, газ и кислород подаются раздельно через газокислородные и рафинирующие горелки, что обеспечивает диффузионный режим горения. Диффузионный режим в условиях использования в рабочем объеме ДСП имеет ряд недостатков, таких как неоптимальное распределение температурных и концентрационных полей продуктов сгорания, повышенный угар железосодержащих компонентов шихты. В данной работе представлены результаты расчетного исследования физико-химических свойств продуктов сгорания по длине факела для горелок фирм VAI FUCHS, SMS DEMAG и НТПФ «Эталон» при концентрации кислорода в окислителе 95 мас. %. Были проанализированы результаты компьютерного моделирования температурных полей факелов с целью оценки риска «проскока» пламени во внутренний объем горелки. Авторы провели сравнительное исследование характеристик факелов в горелочных устройствах с диффузионным и кинетическим режимами горения. На основании полученных данных предложен переход от диффузионного режима сжигания природного газа к кинетическому, что может повысить энергоэффективность использования горелок, равномерность температурных и концентрационных полей продуктов сгорания, а также снизить угар железосодержащей шихты. Исследование производилось с помощью компьютерного моделирования в пакете программ ANSYS в модуле CFX. Полученные результаты могут быть полезны для оптимизации тепловых процессов в рабочем объеме ДСП, снижения расхода электроэнергии и предотвращения аварийных режимов эксплуатации горелок.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь, горелка, природный газ, кислород, факел, концентрация, температурное поле, режим, диффузионный, кинетический

Для цитирования: Глухов И.В., Воронов Г.В., Шешуков О.Ю., Калганов М.В. Сравнительный анализ кинетического и диффузионного режимов горения природного газа в горелках дуговой сталеплавильной печи. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2025;68(5):454–460.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-454-460>

COMPARATIVE ANALYSIS OF KINETIC AND DIFFUSION MODES OF NATURAL GAS COMBUSTION IN EAF BURNERS

I. V. Glukhov^{1, 2}, G. V. Voronov¹, O. Yu. Sheshukov^{1, 3}, M. V. Kalganov^{1, 2}

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

² OJSC “Scientific Research Institute of Metallurgical Heat Engineering” (VNIIMT) (16 Studencheskaya Str., Yekaterinburg 620137, Russian Federation)

³ Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

✉ ermia12@yandex.ru

Abstract. In modern electric arc furnaces (EAF), charge heating by natural gas (NG) combustion products with process oxygen is widely used to reduce the power consumption and intensify the thermal performance. In existing EAF burners, gas and oxygen are supplied separately through oxygen gas and refining burners, which ensures the diffusion combustion mode. The diffusion mode in conditions of EAF working space has a number of disadvantages, such as non-optimal distribution of temperature and concentration fields of combustion products, increased burn-off of iron-containing components of the charge. This paper presents the results of a computational study of the physico-chemical properties of combustion products along the torch length for the burners of VAI FUCHS, SMS DEMAG and NTPF Etalon Ltd. companies at oxygen concentration in the oxidizer of 95 wt. %. The results of computer modeling of temperature fields in the torches were analyzed in order to assess the risk of flame “slip” into the burner internal volume. The authors carried out a comparative study of the characteristics of torches in the burner devices with diffusion and kinetic combustion modes. Based on the data obtained, a transition from the diffusion mode of natural gas combustion to the kinetic mode is proposed, which can increase the energy efficiency of using burners, uniformity of temperature and concentration fields of combustion products, and reduce carbon monoxide of the iron-containing charge. The study was performed using computer modeling in ANSYS software package in CFX module. The obtained results can be useful for optimizing thermal processes in EAF working space, reducing power consumption and preventing emergency operation of burners.

Keywords: EAF, burner, natural gas, oxygen, torch, concentration, temperature field, mode, diffusion, kinetic

For citation: Glukhov I.V., Voronov G.V., Sheshukov O.Yu., Kalganov M.V. Comparative analysis of kinetic and diffusion modes of natural gas combustion in EAF burners. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):454–460. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-454-460>

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионное горение природного газа с технологическим кислородом рассмотрено при условии, когда газовая смесь образуется в свободном объеме печи за пределами горелки [1 – 3]. При диффузионном режиме сжигания газ и окислитель подают раздельно до их встречи на границе раздела потока газа и окислителя. За счет молекулярной диффузии образуется смесь, характерная для ламинарного диффузионного пламени при малых скоростях потоков или молярной диффузии, способствующей образованию крупномасштабной турбулентности, свойственной турбулентному диффузионному пламени. Смесь газа и окислителя частично образуется до момента ее воспламенения и в процессе горения, что создает большие трудности при анализе такого процесса. Температура, состав продуктов сгорания, их физические и теплофизические свойства в зоне горения, разделенной границей (фронт пламени) с исходной смесью, оказывают влияние как на первичную стадию – смешение, так и на скорость химических реакций.

Температура в зоне горения диффузионного пламени соответствует температуре горения стехиометрической предварительно перемешанной смеси при условии, что коэффициент температуропроводности равен коэффициенту взаимодиффузии газа и окисли-

теля, а также отсутствуют теплопотери в окружающую среду. Основные положения теории диффузионного горения были разработаны и опубликованы в работах [4 – 6]. На действующих пламенных печах с учетом их конструктивных особенностей, технологического процесса, тепловых и температурных режимов целесообразно реализовать кинетический способ сжигания природного газа с кислородом, особенность которого состоит в подготовке предварительной хорошо перемешанной смеси [7 – 10]. Практически из цикла последовательно происходящих физико-химических процессов исключается подготовка смеси к горению. Нагрев и плавление исходных материалов фактически происходит только за счет тепло- и массообмена с продуктами сгорания при отсутствии горения углеводородов исходного газа [11 – 14].

Таким образом, целью работы является выполнение сравнительного анализа кинетического и диффузионного режимов горения природного газа с кислородно-воздушной смесью (КВС) в горелках дуговых сталеплавильных печей (ДСП) на основе моделирования температурных полей и концентраций CO/H₂.

Задачи:

Сравнить характеристики факелов горелки VG (кинетический режим) и аналогов (VAI FUCHS, SMS DEMAG, НТПФ «Эталон») при сжигании природного газа с кислородом.

Оценить влияние режимов горения на:

- распределение температурных полей;
- максимальные концентрации CO и H_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведено сравнительное исследование характеристик факелов при сжигании природного газа с КВС в горелочных устройствах различных конструкций. Исследование проводилось для:

- диффузионных горелок, применяемых на современных ДСП, производства фирм НТПФ «Эталон», SMS DEMAG и VAI FUCHS;

- горелки версии VG перспективной конструкции с кинетическим режимом горения, обеспечивающей предварительное смешение компонентов в диффузоре (рис. 1).

Проведение экспериментальных исследований требует значительных временных и финансовых затрат, связанных с разработкой методик испытаний и применением специализированного измерительного оборудования. В отличие от натурных экспериментов, компьютерное моделирование процессов горения предоставляет возможность оптимизировать конструкцию горелки без необходимости изготовления промежуточных вариантов, а также оперативно анализировать влияние конструктивных параметров и режимов работы на формирование факела и его

характеристики. Компьютерное моделирование позволяет сократить сроки разработки и получить оценку эффективности различных конструктивных изменений и решений [15 – 17].

Моделирование процессов горения выполнено в программном комплексе ANSYS (модуль CFX) с применением:

- расширенной когерентной модели Flamelet (ECFM);
- расчета теплопереноса «Total Energy»;
- модели турбулентности « k -Epsilon».

Исходные граничные параметры для горелочных устройств:

- расход кислорода 0,553 кг/с (95 мас. %);
- расход природного газа 0,092 кг/с (состав природного газа приведен к эквивалентной концентрации метана 100 мас. %).

Изменение температуры (T , К) максимальной концентрации оксида углерода (CO) и водорода (H_2) в поперечном сечении продуктов сгорания по длине факела представлено на рис. 2 – 4.

В результате исследования факелов с кинетическим и диффузионным режимами горения получены сравнительные показатели работы горелок фирм НТПФ «Эталон»; VAI FUCHS; SMS DEMAG, создающих диффузионный режим горения, и горелки VG, создающей кинетический режим при равном расходе природного газа и кислорода.

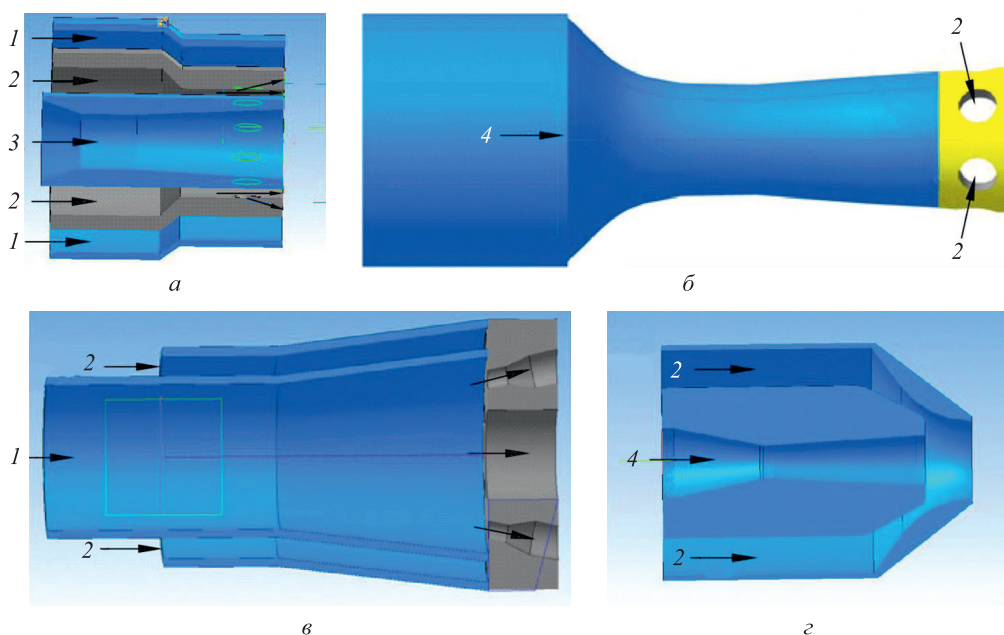


Рис. 1. Схемы конструкций газокислородных горелок:

a – фирмы VAI FUCHS; *б* – версии VG; *в* – фирмы НТПФ «Эталон»; *г* – фирмы SMS DEMAG

1 – подвод кислорода на горение; 2 – подвод природного газа;

3 – подвод кислорода в режиме фришевания; 4 – подвод кислорода на горение и в режиме фришевания

Fig. 1. Schemes of gas-oxygen burners designs:

a – VAI FUCHS; *б* – VG; *в* – NTPF Etalon; *г* – SMS DEMAG

1 – oxygen supply for combustion; 2 – natural gas supply;

3 – oxygen supply in refining mode; 4 – oxygen supply for combustion and refining mode

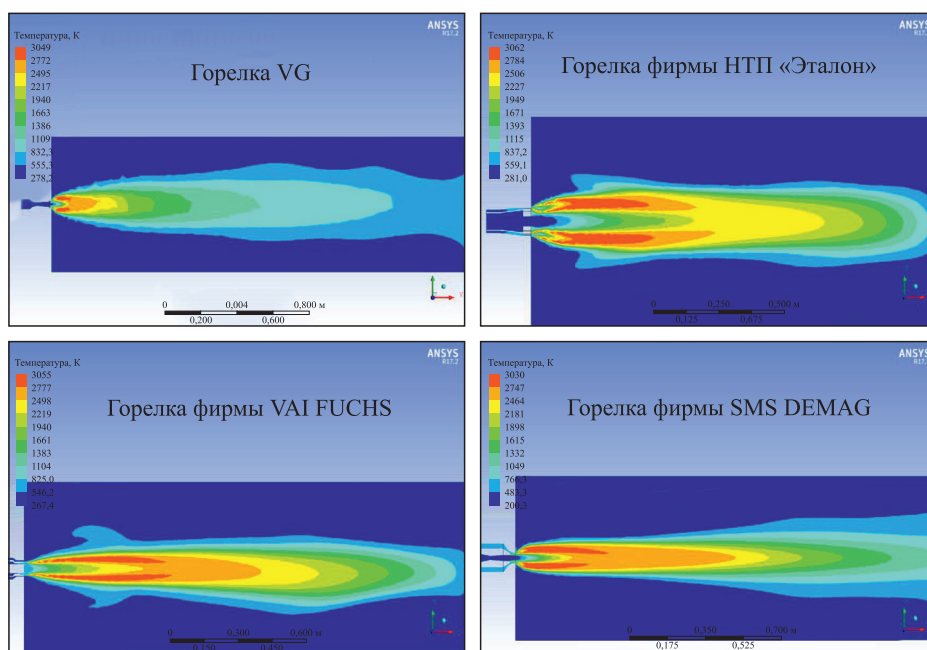


Рис. 2. Температурные поля продуктов сгорания горелок при сжигании природного газа с КВС, массовая концентрация кислорода составляет 95 %

Fig. 2. Temperature fields of combustion products of the burner when burning natural gas with oxygen-air mixture, oxygen mass concentration – 95 %

Анализ полученных результатов позволяет выделить зоны интенсивного горения по минимальному значению концентраций CH_4 и максимальным температурам:

- для горелки НТП «Эталон» длиной 500 мм;
- для горелки VG длиной 100 – 200 мм;
- для горелки SMS DEMAG длиной 500 мм;
- для горелки VAI FUCHS длиной более 1000 мм.

Так же можно определить области возможного догорания по наличию CO и H_2 . При этом

наименьшие значения максимальных концентраций CO и H_2 в локальных объемах отмечаются для горелки VG 32 и 35 об. %, для диффузионных горелок различной конструкции диапазон составляет 36 – 42 и 41 – 56 об. % соответственно. Такое существенное различие в концентрациях (на 4 – 12 об. % для CO и на 6 – 14 об. % для H_2) свидетельствует о более полном и равномерном сгорании природного газа в кинетическом режиме по сравнению с традиционными диффузионными системами.

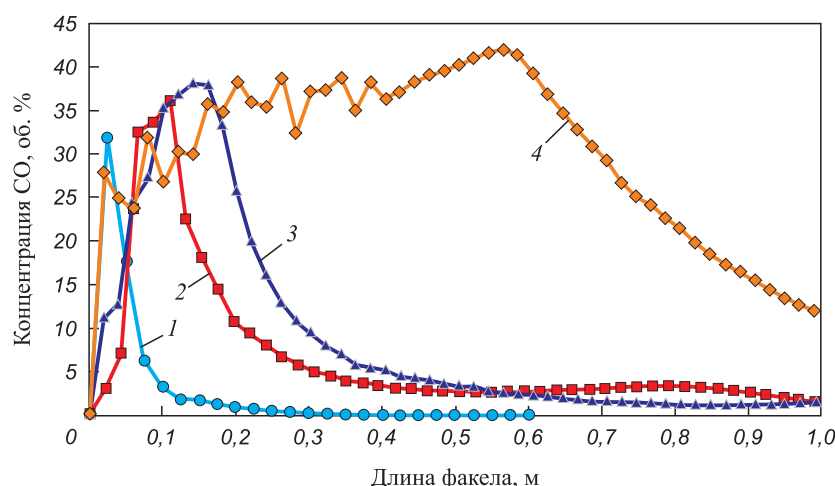


Рис. 3. Изменение максимальной концентрации оксида углерода в поперечном сечении продуктов сгорания по длине факела горелок: 1 – версии VG; 2 – фирмы SMS DEMAG; 3 – фирмы НТПФ «Эталон»; 4 – фирмы VAI FUCHS

Fig. 3. Change in the maximum concentration of CO in cross-section of combustion products along the torch length of the burners: 1 – VG; 2 – SMS DEMAG; 3 – NTPF Etalon; 4 – VAI FUCHS

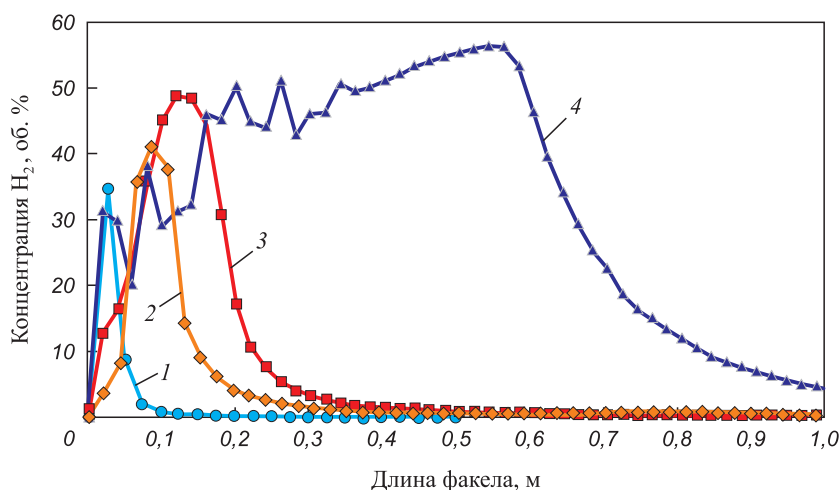


Рис. 4. Изменение максимальной концентрации водорода в поперечном сечении продуктов сгорания по длине факела горелок: 1 – версии VG; 2 – фирмы SMS DEMAG; 3 – фирмы НТПФ «Эталон»; 4 – фирмы VAI FUCHS

Fig. 4. Change in the maximum concentration of hydrogen in cross-section of combustion products along torch length of the burners: 1 – VG; 2 – SMS DEMAG; 3 – NTPF Etalon; 4 – VAI FUCHS

Критерием отсутствия риска проскока пламени принято считать отсутствие зон с температурой выше 800 °С во внутреннем объеме пространства горелки. Для исследуемых горелок зон с повышенной температурой в их объеме не выявлено. Максимальная температура продуктов сгорания в факеле горелок колеблется от 2757 до 2792 °С, в то же время скорость в локальных объемах газодинамического потока изменяется в широком диапазоне от 250 до 750 м/с (см. таблицу). Следует отметить, что температура продуктов сгорания горелки VG, равная 2776 °С, соответствует газодинамическому потоку, скорость которого в 1,15 – 3,75 раза выше, чем у горелок, создающих диффузионный режим горения [18; 19].

Оптимальная эффективность работы горелки VG в условиях дуговой сталеплавильной печи также может достигаться с соблюдением расстояния по высоте от зеркала расплава (уровня ванны), угла наклона в вертикальной плоскости и тангенциального движения продуктов сгорания в горизонтальной плоскости [15; 20].

Такая конфигурация потенциально позволяет максимально эффективно использовать тепловую энергию продуктов сгорания для быстрого и равномерного нагрева шихтовых материалов, что в конечном итоге способствует интенсификации сталеплавильного процесса, снижению энергопотребления и повышению общей производительности.

Выводы

Проведенные исследования демонстрируют преимущества горелки VG с кинетическим режимом горения по сравнению с диффузионными аналогами. Горелка VG обеспечивает полное и быстрое сжигание углеводородов исходной смеси и исключает режим «проскока» пламени во внутренний объем горелки.

Полученные результаты подтверждают перспективность внедрения горелок кинетического типа в современные сталеплавильные производства.

Показатели работы горелок

Performance indicators of the burners

Параметр	Горелка версии VG	Горелка фирмы НТП «Эталон»	Горелка фирмы SMS DEMAG	Горелка фирмы VAI FUCHS
Максимальная локальная скорость продуктов сгорания, м/с	750	200	650	250
Длина интенсивного горения, мм	100	500	300	Более 1000
Максимальная локальная температура, К (°С)	3049 (2776)	3062 (2789)	3030 (2757)	3065 (2792)
Максимальная локальная концентрация водорода (H ₂) в продуктах сгорания, об. %	35	49	41	56
Максимальная локальная концентрация оксида углерода (CO) в продуктах сгорания, об. %	32	38	36	42

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Белковский А.Г., Кац Я.Л., Краснянский М.В. Современное состояние и тенденции развития технологии производства стали в ДСП и их конструкции. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2013;(3):72–78.
Belkovskii A.G., Kats Ya.L., Krasnyanskii M.V. Current state and development trends of steel production technology in EAF and their designs. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2013;(3):72–78. (In Russ.).
- Рябов А.Б., Чуманов И.В., Шишимиров М.В. Современные способы выплавки стали в дуговых печах: Учебное пособие. Москва: Теплотехник; 2007:192.
- Voronov G.V., Glukhov I.V. Thermal and physical properties of methane family hydrocarbon and oxygen combustion products in state-of-the-art arc steel furnace. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;969(1):012043.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/969/1/012043>
- Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. Москва; Ленинград: Издательство АН СССР; 1944:71.
- Щетинков Е.С. Физика горения газов. Москва: Наука; 1965:739.
- Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Мохвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. Москва: Наука; 1980:479.
- Abel M., Hein M. The SIMETAL ultimate at Colakoglu, Turkey. *Iron and Steel Technology*. 2009;6(2):56–64.
- Rathaba P.L., Craig I.K., Pistorius P.C. Influence of oxyfuel burner subsystem on the EAF process. *IFAC Proceedings Volumes*. 2004;37(15):215–220.
[https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)31026-1](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)31026-1)
- Abel M., Knapp H., Moxon P., Cooke R. Oxygen-injection technology using Fuchs RCB burner in an EAF. *Millennium Steel*. 2004;(28):28–30.
- Gottardi R., Miani S., Partyka A. Decarburization efficiency in EAF with hot metal charge. *Iron & Steel Technology*. 2012;(1):61–69.
- Voronov G.V., Glukhov I.V. Natural gas burning with process oxygen in up-to-date arc steel furnace operating space. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on Industrial Engineering (ICIE 2021)*. 2022;358–365.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-85233-7_43
- Gottardi R., Engin B., Miani S. Single EAF and single billet caster for 320 t/h productivity. *SEAI Quarterly Journal*. 2009;2:13–22.
- Kopfle J. EAF metallurgy. In: *5th Steel Scrap Conf., November 9–10, Chicago, 2011*. 2011:271–282.
- Kirschen M., Risonarta V., Pfeifer H. Energy efficiency and the influence of gas burners to the energy related carbon dioxide emissions of electric arc furnaces in steel industry. *Energy*. 2009;34(9):1065–1072.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.04.015>
- Sung Y., Lee S., Han K., Koo J., Lee S., Jang D., Oh C., Jang B. Improvement of energy efficiency and productivity in an electric arc furnace through the modification of side-wall injector systems. *Processes*. 2020;8(10):1202.
<https://doi.org/10.3390/pr8101202>
- Kovačič M., Stopar K., Vertnik R., Šarler B. Comprehensive electric arc furnace electric energy consumption modeling: A pilot study. *Energies*. 2019;12(11):2142.
<https://doi.org/10.3390/en12112142>
- Brhel J., Farmer C., Shver V. The JetBOx™ burner injector system for EAF steelmaking. *Millennium Steel*. 2006;87–97.
- Voronov G.V., Glukhov I.V. Physicochemical properties of natural gas and oxygen combustion products at diffusion and kinetic burning. In: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on Industrial Engineering (ICIE 2021)*. 2022;318–324.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-85233-7_38
- Voronov G.V., Antropov M.V., Glukhov I.V. Gas dynamics in the working space of a modern electric-arc steelmaking furnace. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015;55(6):498–500. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9752-1>
- Винтовкин А.А., Ладыгичев М.Г., Гусовский В.Л., Капинова Т.В. Горелочные устройства промышленных печей и топков (конструкции и технические характеристики): Справочник. Москва: Теплотехник; 2008:553.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Илья Васильевич Глухов, к.т.н., доцент кафедры теплофизики и информатики в металлургии, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; главный специалист технологического бюро, ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники»

ORCID: 0000-0001-6506-1865

E-mail: ermia12@yandex.ru

Герман Викторович Воронов, д.т.н., профессор кафедры теплофизики и информатики в металлургии, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Олег Юрьевич Шешуков, д.т.н., профессор, директор Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; главный научный сотрудник лаборатории порошковых, композиционных и нано-материалов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-2452-826X

E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Ilya V. Glukhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Chief Specialist of the Technology Bureau, OJSC “Scientific Research Institute of Metallurgical Heat Engineering”

ORCID: 0000-0001-6506-1865

E-mail: ermia12@yandex.ru

German V. Voronov, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Oleg Yu. Sheshukov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Chief Researcher of the Laboratory of Powder, Composite and Nano-Materials, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-2452-826X

E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Михаил Владимирович Калганов, к.т.н., доцент кафедры теплофизики и информатики в металлургии, Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; руководитель ВТК «Тягодутьевые устройства специального назначения», ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники»
ORCID: 0009-0005-7176-2285
E-mail: m.v.kalганov@urfu.ru

Mikhail V. Kalganov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Thermophysics and Informatics in Metallurgy”, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Head of the TLC “Special Purpose Draft Devices”, OJSC “Scientific Research Institute of Metallurgical Heat Engineering”
ORCID: 0009-0005-7176-2285
E-mail: m.v.kalганov@urfu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

И. В. Глухов – постановка задачи исследований, выполнение компьютерного моделирования, написание статьи.
Г. В. Воронов – постановка задачи исследований.
О. Ю. Шешуков – постановка задачи исследований, редактирование статьи.
М. В. Калганов – обсуждение результатов, редактирование статьи.

I. V. Glukhov – setting the research task, performing computer modeling, writing the text.
G. V. Voronov – setting the research task.
O. Yu. Sheshukov – setting the research task, editing the text.
M. V. Kalganov – discussion of the results, editing the text.

Поступила в редакцию 21.04.2025
 После доработки 25.07.2025
 Принята к публикации 28.08.2025

Received 21.04.2025
 Revised 25.07.2025
 Accepted 28.08.2025



УДК 622:788

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-461-467



Оригинальная статья

Original article

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ ОКАТЫШЕЙ ДО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА БОЛЕЕ 4,5 % ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ

Э. Р. Сабиров^{1,2}, А. Ю. Поколенко¹, А. М. Бижанов³,
И. С. Берсенева^{1,2}, Н. А. Спирин²

¹ ООО «НПВП ТОРЭКС» (Россия, 620902, Екатеринбург, ул. Старожилов, 72)

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

✉ e.sabirov@torex-npvp.ru

Аннотация. Горячебрикетированное железо (ГБЖ, НБИ) или восстановленные окатыши (DRI) являются одним из наиболее востребованных продуктов металлургической отрасли, поскольку их использование позволяет обеспечить экологичное производство высококачественных сталей. Одним из важных параметров качества такой продукции служит содержание углерода. Цель данной работы состоит в исследовании процесса науглероживания окатышей в условиях шахтной печи металлизации в сопоставлении с науглероживанием окатышей за счет формирования рудо-углеродной шихты. Углерод в окатышах распределен между карбидами железа и отдельной фазой – сажей. Горячебрикетированное железо, полученное по технологии Хил-3, отличается по содержанию углерода от брикетов Мидрекс. Разница в количестве углерода объясняется протеканием процессов науглероживания и пиролиза природного газа в рабочем пространстве шахтной печи, а также отличием в составе газовой фазы и давления в рабочем пространстве в печах Хил и Мидрекс. Как известно, процесс Хил-3 использует паровую конверсию (соотношение H_2/CO выше) при более высоком давлении газа под колошником в сравнении с Мидрекс. Более высокое содержание CO в газовой фазе процесса Мидрекс (углекислотная конверсия) приводит к интенсификации процесса на восстановленной до металла поверхности окатыша. Результаты исследования показали, что науглероживание окатышей до содержания углерода более 4,5 % при использовании газовой металлизации в шахтных печах действительно возможно. При этом для процесса Мидрекс (восстановитель преимущественно CO) это возможно за счет обработки окатышей метаном, а для процесса Хил (восстановитель преимущественно H_2) для науглероживания необходимо добавлять в шихту твердый углерод (сажа, коксик и т. д.). Указанное открывает потенциальные возможности использования углеродсодержащих брикетов при металлизации. Углерод, несмотря на его нахождение в виде отдельной фазы (сажи), не может быть отделен от железосодержащих компонентов окатышей магнитной сепарацией или отмывкой и не представляет опасности.

Ключевые слова: ГБЖ, восстановленные окатыши, Мидрекс, Хил, шахтная печь, углерод, CO , сажа, брикеты

Для цитирования: Сабиров Э.Р., Поколенко А.Ю., Бижанов А.М., Берсенева И.С., Спирин Н.А. Исследование процесса науглероживания окатышей до содержания углерода более 4,5 % при металлизации в шахтных печах. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5): 461–467. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-461-467>

CARBURIZATION OF PELLETS TO A CARBON CONTENT OF MORE THAN 4.5 % DURING METALLIZATION IN SHAFT FURNACES

E. R. Sabirov^{1, 2}, A. Yu. Pokolenko¹, A. M. Bizhanov³,
I. S. Bersenev^{1, 2}, N. A. Spirin²

¹ LLC “NPVP TOREKS” (72 Starozhilov Str., Yekaterinburg 620902, Russian Federation)

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

³ National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

e.sabirov@torex-npvp.ru

Abstract. Hot Briquetted Iron (HBI) or Direct Reduced Iron (Pellets) (DRI) is one of the most sought-after products in the steel industry because its use enables the environmentally friendly production of high grade steels. The purpose of this paper is to study the process of pellets carburization under the conditions of a shaft direct reduction (metallization) furnace in comparison with the carburization of pellets due to the preparation of an ore-carbon burden. Hot briquetted iron produced in the HYL-III process is different from Midrex briquettes in terms of carbon content. Difference in the amount of carbon is attributed to the processes of carburization and pyrolysis of natural gas in the shaft furnace workspace, as well as difference in composition of the gas phase and pressure in the workspace of the HYL and Midrex furnaces. As is known, the HYL-III process utilizes vapor conversion (higher H₂/CO ratio) at elevated gas pressures beneath the furnace top, in contrast to the Midrex process. An increase in the carbon monoxide (CO) content in the gas phase of the Midrex process (carbon dioxide conversion) results in intensification on the pellet surface that was reduced to metal. The findings of the study demonstrated that carburization of pellets to a greater than 4.5 % carbon content through the process of gas metallization (direct reduction) in shaft furnaces is indeed feasible. The Midrex process, which relies on the reducing agent, mostly carbon monoxide (CO), allows for the treatment of pellets with methane. In contrast, the HYL process, which utilizes hydrogen (H₂) mostly as the reducing agent, necessitates the addition of solid carbon, such as soot or coke breeze etc., to the burden for carburization. This finding suggests the potential for utilization of carbon-containing briquettes in metallization processes. Carbon, despite its presence in the form of a separate phase (soot), cannot be separated from the iron-containing components of pellets by magnetic separation or washing and does not pose any danger.

Keywords: HBI, direct reduced pellets, Midrex, HYL, shaft furnace, carbon, CO, soot, briquettes

For citation: Sabirov E.R., Pokolenko A.Yu., Bizhanov A.M., Bersenev I.S., Spirin N.A. Carburization of pellets to a carbon content of more than 4.5 % during metallization in shaft furnaces. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):461–467.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-461-467>

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Горячебрикетированное железо (ГБЖ, HBI) или восстановленные окатыши (DRI) являются одним из наиболее востребованных продуктов металлургической отрасли, поскольку их использование позволяет обеспечить экологичное производство высококачественных сталей [1 – 4]. Этим, в частности, обусловлена тенденция роста производства железа прямого восстановления¹. Одним из важных параметров качества данной продукции служит содержание углерода, что способствовало появлению технологии АСТ Midrex². Согласно заявлениям разработчика, данная технология позволяет обеспечить массовую долю углерода в металлизированных окатышах до 4,5 абс. %. Оценка условий достижения этого значения и сопоставление

их с альтернативами является актуальной задачей, поскольку расширяет арсенал средств для повышения металлургических характеристик ГБЖ. Одним из факторов, определяющих качество металлизированного продукта (в том числе содержание С), является вещественный состав окатышей [5]. В данной работе этот аспект не анализируется (сырье во всех пробах идентичное), и исследование проведено только в отношении кинетики науглероживания. В качестве основы были использованы первичные данные работ [5; 6], а также дополнительные эксперименты. В табл. 1 показано распределение углерода в ГБЖ АО «Лебединский горно-обогатительный комбинат» по трем технологическим линиям.

Согласно этим данным, ГБЖ, полученное по технологии Хил-3, отличается по содержанию углерода от брикетов Мидрекс. Разница в количестве углерода

Таблица 1. Усредненное содержание углерода в ГБЖ [6]

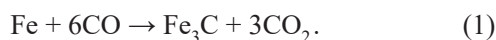
Table 1. Average carbon content in HBI [6]

Содержание углерода, %		
Хил-3 № 1	Мидрекс № 2	Мидрекс № 3
0,96	1,43	1,27

¹ World Steel Association. World steel in figures 2024. Available at URL: <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2024/#direct-reduced-iron-production-2019-to-2023> (Accessed 13.05.2025).

² MIDREX Technologies Inc. Increasing carbon flexibility in MIDREX DRI products adjustable to 4–5 %: excellent temperature retention with MIDREX ACT. Available at URL: <https://www.midrex.com/tech-article/increasing-carbon-flexibility-in-midrex-dri-products-adjustable-to-4-5-excellent-temperature-retention-with-midrex-act> (Accessed 13.05.2025).

в пробах обусловлена протеканием процессов науглероживания и пиролиза природного газа в рабочем пространстве шахтной печи, а также отличием в составе газовой фазы и давления в рабочем пространстве в печах Хил и Мидрекс [7–9]. Как известно, процесс Хил-3 использует паровую конверсию (соотношение H_2/CO выше) при более высоком давлении газа под колошником в сравнении с Мидрекс. Более высокое содержание CO в газовой фазе процесса Мидрекс (углекислотная конверсия) приводит к интенсификации на поверхности восстановленной до металла поверхности окатыша реакции [10]:



Углерод в окатышах распределен между карбидами железа и отдельной фазой – сажей. Цель данной работы состоит в исследовании процесса науглероживания окатышей (до уровня $C > 4,5\%$) в условиях шахтной печи металлзации в сопоставлении с науглероживанием окатышей за счет формирования рудо-углеродной шихты.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ

ВОССТАНОВЛЕННЫХ ОКАТЫШЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Для определения условий, влияющих на науглероживание окатышей, был подготовлен стенд (рис. 1), состоящий из баллонов с газами (1), вертикальной электрической печи с размещенным в ней реакционным стаканом (2), камеры дожигания (3), систем подачи (4) и удаления газа (5) с фильтрами, а также газоанализатора (6).

Метан поступает в реакционный стакан, нагревается, проходя между стенками наружной и внутренней труб стакана сверху вниз, и далее, двигаясь через перфорированное дно (керамические бусы) во внутренней трубе снизу-вверх, удаляется из стакана. Затем поступает в герметичную емкость с водой, которая служит как фильтром, так и холодильником для обеспечения низкой температуры газа перед его подачей в газоанализатор. После газоанализатора газ сбрасыва-

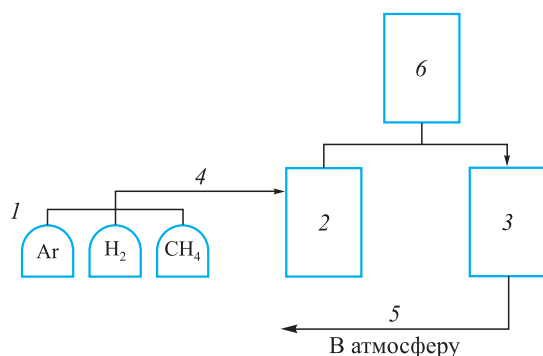


Рис. 1. Блок-схема исследовательского стенда

Fig. 1. Diagram of the research stand

Таблица 2. Условия опытов и скорость образования сажи с окатышами

Table 2. Experimental conditions and formation rate of soot with pellets

Опыт	Температура, °C	Расход метана, л/мин	Скорость роста массы, г/ч
1	1000	0,781	14,55
2	1100	0,781	16,39
3	1100	1,757	50,09

ется в камеру дожигания. Эта камера предназначена для нейтрализации взрывоопасных компонентов газа, образуемых при крекинге метана, с целью исключения их накопления и возгорания в помещении лаборатории. Температура и расход газа поддерживаются постоянными в период изотермической выдержки. Во время опыта регистрируются и архивируются время, вес, температура, расход исходного газа и химический состав газа на выходе. Разложение метана фиксируется по массе, во время опыта ведется наблюдение за скоростью изменения веса реторты, а также по химическому составу газа на выходе из нее. В исследовании был использован метан в баллоне ($CH_4 - 99,99\%$, остальное $CO, CO_2, N_2, H_2O, O_2, C_mH_n$), в качестве нейтрального газа применялся аргон ($Ar - 99,993\%$).

Были проведены эксперименты по моделированию зоны науглероживания шахтной печи с использованием восстановленных окатышей (степень восстановления 95%). Опыты проводили при температуре 1000 и $1100\text{ }^{\circ}C$ (табл. 2). Расход подаваемого в установку метана определен, исходя из объема реакционной зоны, пропускной способности газового тракта установки и обеспечения интервала устойчивого регулирования расхода. Из данных табл. 2 следует, что в присутствии восстановленных окатышей наблюдается рост массы окатышей за счет осаждения на них сажи.

При расходе метана $1,757\text{ л/мин}$ максимальный прирост массы окатышей за счет углерода составил $56,48\text{ г/ч}$ и большая часть углерода осаждалась на поверхности металлizadosанных окатышей и в их порах. Вследствие этого образцы по завершении опытов увеличились в размерах (с 12 до $20 - 22\text{ мм}$), а их геометрическая форма изменилась из шарообразной в угловатую (рис. 2). Фазовый анализ окатышей выявил до 5% общего углерода и более 2% углерода в виде сажи.

Для определения возможности разделения сажистого углерода и металла выполнен помол окатышей до фракции -100 мкм . При разделении магнитом сухого мелкого материала на магнитную и немагнитную части обнаружено, что весь материал магнитный. Отмывка измельченного материала в воде также не обеспечивала разделения фаз. Выделение углерода в отдельный продукт указанными методами невозможно.

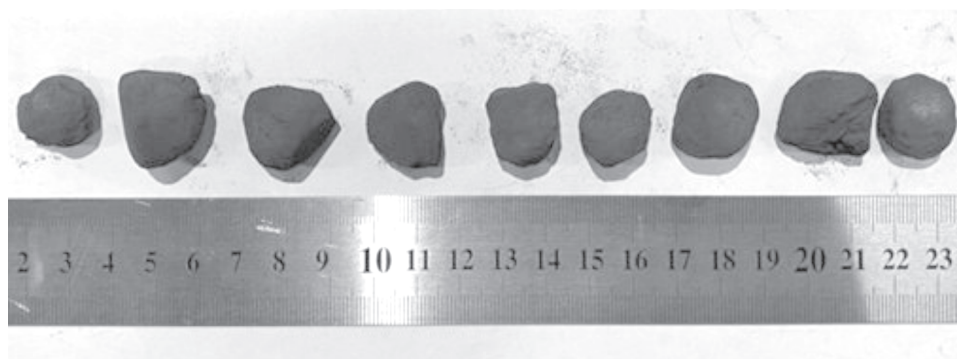


Рис. 2. Вид окатышей после восстановления

Fig. 2. View of pellets after reduction

ИССЛЕДОВАНИЕ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ

ВОССТАНОВЛЕННЫХ ОКАТЫШЕЙ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

Для проведения исследования в лабораторных условиях были подготовлены окатыши и брикеты на органическом связующем. Связующие органические добавки не уменьшают содержание ценных компонентов в металлизированном продукте, формируют высоко-развитую микропористую структуру в исследуемых образцах при восстановительно-тепловой обработке и обеспечивают высокие прочностные характеристики продуктов на промежуточных стадиях производства (сырой тракт, сушка). В качестве флюсующей добавки использован известняк АО «Лебединский ГОК». Химический состав компонентов приведен в табл. 3. Сажа представлена на 99,59 % углеродом. Гранулометрический состав компонентов удовлетворяет требованиям по производству окатышей. Состав шихты для приготовления брикетов и окатышей: концентрат – 89,62 %; сажа – 5,35 %; известняк – 2,03 %; органическое связующее – 3 % (на сухую массу).

Для выполнения восстановительно-тепловой обработки рудо-углеродных образцов применена лабораторная установка (рис. 1). Режим термообработки был следующим: исследуемые образцы нагреваются одновременно с печью до температуры 1000 °С в нейтральной атмосфере (аргон остался в реторте после проверки на герметичность). При нагреве образцов восстановление оксидов железа осуществляется за счет твердого восстановителя (сажи) в них, так как подача воздуха в реторту отсутствует. В процессе восстановле-

ния сажей происходит выделение дыма, который сбрасывается в атмосферу. При достижении постоянного значения массы образцов и прекращении выхода дыма из реторты принимается, что углерод в образцах полностью выгорел. В реакционный стакан подается водород и продолжается процесс восстановления окатышей до степени восстановления >90 %. При достижении постоянной массы в реторту прекращается подача водорода и подается нейтральный газ. Реторта вынимается из печи, при этом подача нейтрального газа продолжается до достижения температуры 60 °С. Реторта разбирается, проба вынимается.

Эксперименты показали, что поверхность полученных сухих окатышей при загрузке/перегрузке крошится. При этом окатыши не покрывались меловой или цементной суспензиями, снижающими спексообразование, вследствие чего наблюдались спеки при восстановлении окатышей. У восстановленных образцов (рис. 3) определены прочность на сжатие (требуемое значение – не менее 30 кг/ок) и химический состав целевых компонентов (табл. 4). Опыты выполнены при восстановлении образцов только сажей, т. е. без подачи водорода в реторту, для определения влияния углерода на процесс удаления кислорода из железорудных частиц.

Анализ полученных данных показывает следующее: прочность на сжатие окатышей, восстановленных только углеродом сажи, отличается незначительно (до 3 отн. %). Это значит, что без ущерба для прочности восстановленных продуктов возможно использование углеродсодержащих брикетов при металлизации, как это предложено, например, в работах [11; 12].

Таблица 3. Химический состав компонентов шихты

Table 3. Chemical composition of burden components

Компонент	Химический состав на сухую массу, %								
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	P	ППП
Концентрат	70,13	30,37	0,12	2,56	0,23	0,11	0,147	0,015	0
Известняк	0	0	52,21	2,18	0	1,70	0	0	44,81

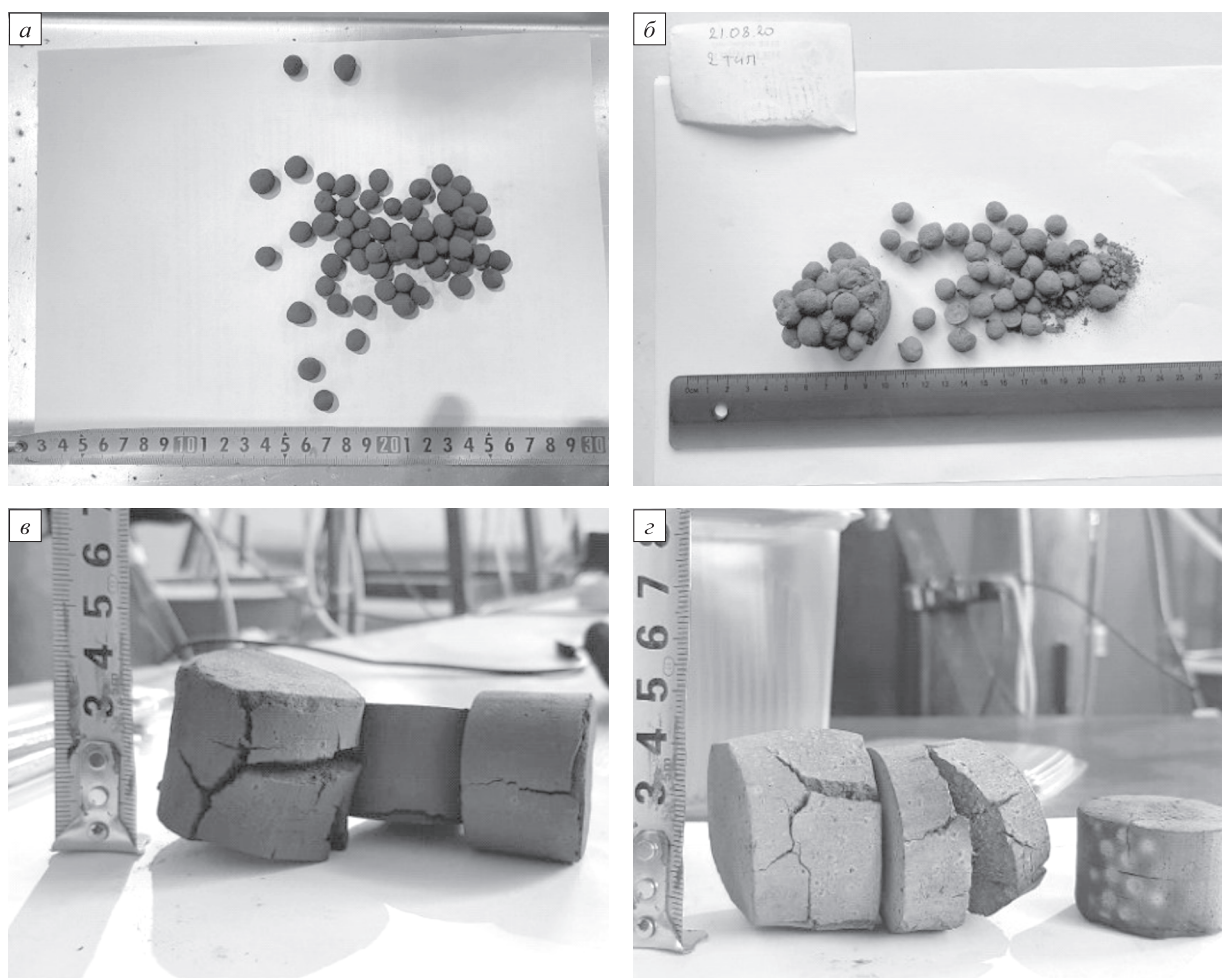


Рис. 3. Типичный вид восстановленных образцов окатышей (а, б) и брикетов (в, з), восстановленных без водорода (а, в) и с водородом (б, з)

Fig. 3. Typical appearance of the reduced samples of pellets (a, b) and briquettes (v, z), reduced without hydrogen (a, v) and with hydrogen (b, z)

Таблица 4. Физико-химические показатели восстановленных образцов

Table 4. Physico-chemical properties of the reduced samples

Тип образца			Прочность на сжатие, кг/ок (кг/бр)	Fe _{общ} , %	Fe _{мет} , %	C, %	S, %	SiO ₂ , %	Степень металлизации, %
Окатыши	Связующее 1	без H ₂	43,48	83,40	37,32	0,19	0,200	2,98	44,70
		с H ₂	63,40	96,92	91,64	0,20	0,016	3,25	94,50
	Связующее 2	без H ₂	42,60	79,52	34,31	0,41	0,200	2,87	43,15
		с H ₂	88,31	98,48	92,19	0,19	0,024	3,24	93,61
Брикеты	Связующее 1	без H ₂	148,84	77,26	28,70	0,54	0,230	2,77	37,15
		с H ₂	261,21	91,82	87,48	0,34	0,072	3,21	95,27
	Связующее 2	без H ₂	142,41	75,66	23,05	1,27	0,220	3,35	30,47
		с H ₂	187,72	91,69	89,47	0,24	0,053	2,86	97,58

Прочность на сжатие восстановленных сажей окатышей в 1,5 – 2 раза ниже прочности окатышей, восстановленных водородом, что обусловлено наличием различных фаз в образцах, характерных для степени металлизации ~45 %: Fe₃O₄, FeO, Fe_{мет}, тогда как при однородной структуре окатышей, т. е. представленной

металлическим железом, прочность повышается. Это согласуется с результатами работ [13; 14]. Прочность на сжатие брикетов с увеличением степени их металлизации увеличивается, т. е. тенденция аналогична окатышам. Восстановление рудо-углеродных образцов только за счет углерода сажи обеспечивает степень

восстановления ~45 – 50 %. На данной стадии в исследуемых образцах образуются развитые реакционные поверхности ввиду выгорания органического связующего и углерода, а также за счет фазовых переходов магнетита в вюстит.

Выводы

На основании экспериментальных исследований определено, что науглероживание окатышей до содержания углерода более 4,5 % при использовании газовой металлзации в шахтных печах возможно. При этом для процесса Мидрекса (восстановитель преимущественно СО) это возможно за счет обработки окатышей метаном, а для процесса Хил (восстановитель преимущественно H_2) для науглероживания необходимо добавлять в шихту твердый углерод (сажа, коксик и т. д.). Углерод, несмотря на его нахождение в виде отдельной фазы (сажи), не может быть отделен от железосодержащих компонентов окатышей магнитной сепарацией или отмывкой и не представляет опасности. При восстановлении и науглероживании окатышей и брикетов происходит их деформация с увеличением объема и формированием трещин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Петров С.П. Черная металлургия азиатской России во втором и третьем десятилетиях XXI века. Новосибирск: Институт экономики и организации промышленного производства Сибирского отделения РАН; 2023:240.
2. Буданов И.А. Макроэкономические перспективы производства металла. *Сталь*. 2024;(6):47–53.
Budanov I.A. Macroeconomic prospects of steel metal production. *Stal'*. 2024;(6):47–53. (In Russ.).
3. Bilici S., Holtz G., Jülich A., etc. Global trade of green iron as a game changer for a near-zero global steel industry? A scenario-based assessment of regionalized impacts. *Energy and Climate Change*. 2024;5:100161.
<https://doi.org/10.1016/j.egycc.2024.100161>
4. Anderson S.H. HBI improves eat energy efficiency and yield and downstream operating results: Educated use of DRI. Charlotte, NC, USA: MIDREX Technologies Inc.; 2001:1–11.
5. Bersenev I.S., Vokhmyakova I.S., Borodin A.V., etc. Prediction of the quality of hot briquetted iron (HBI) based on data on the material composition of pellets. *Steel in Translation*. 2022;52(7):673–676.
<https://doi.org/10.3103/S0967091222070038>
6. Vokhmyakov I.S., Bersenev I.S., Borodin A.V., Sivkov O.G., Stepanova A.A., Kirienkov A.N. Mechanism of oxidation for hot briquetting iron (HBI). *Steel in Translation*. 2022;52(3):331–336.
<https://doi.org/10.3103/S0967091222030160>
7. Kumar T.K.S., Alatalo J., Ahmed H., etc. Effect of temperature and gas mixtures on cementite formation during the carburization of hydrogen-reduced DRI. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022;8:1450–1464.
<https://doi.org/10.1007/s40831-022-00601-0>
8. Perrone A., Cavaliere P., Sadeghi B., Dijon L., Laska A., Koszelow D. Carburization behavior of high-grade pellets after direct reduction in pure hydrogen. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2024;10:1991–2008.
<https://doi.org/10.1007/s40831-024-00906-2>
9. Dishwar R.K., Mandal A.K., Sinha O.P. Studies on reduction behaviour of highly fluxed iron ore pellets for application in steelmaking. *Materials Today: Proceedings*. 2021;46(3): 1471–1475. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.886>
10. Богданди Л.А., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд. Москва: Металлургия; 1971;520.
11. Lohmeier L., Thaler C., Harris C., Wollenberg R., Schröder H.-W., Braeuer A.S. Use of bentonite and organic binders in the briquetting of particulate residues from the Midrex process for improving the thermal stability and reducibility of the briquettes. *Steel Research International*. 2021;92(12):2100210.
<https://doi.org/10.1002/srin.202100210>
12. Mizutani M., Nishimura T., Orimoto T., Higuchi K., Nomura S., Saito K., Kasai E. Influence of reducing gas composition on disintegration behavior of iron ore agglomerates. *ISIJ International*. 2017;57(9):1499–1508.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-074>
13. Dwarapudi S., Sekhar C., Paul I., Modi K., Pal A.R., Chakraborty U., Das B.K. Effect of fluxing agents on the quality and microstructure of hematite pellets. *International Journal of Metallurgical Engineering*. 2017;6(1):18–30.
14. Kurunov I.F., Bizhanov A.M., Wakeel A.K., Mishra B. Behavior of extrusion briquettes in Midrex reactors. Part 2. *Metallurgist*. 2016;60(3-4):243–247.
<https://doi.org/10.1007/s11015-016-0281-z>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Эмиль Рифатович Сабиров, старший инженер, ООО «НПВП ТОРЭКС»; аспирант, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: e.sabirov@torex-npvp.ru

Алексей Юрьевич Поколенко, руководитель группы перспективных технологий, ООО «НПВП ТОРЭКС»
E-mail: a.pokolenko@torex-npvp.ru

Айтбер Махачевич Бижанов, к.т.н., ведущий эксперт кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
ORCID: 0000-0002-0583-1984
E-mail: bizhanov@briket-brex.ru

Emil' R. Sabirov, Senior Engineer, LLC "NPVP TOREKS"; Postgraduate, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
E-mail: e.sabirov@torex-npvp.ru

Aleksei Yu. Pokolenko, Head of Advanced Technologies Group, LLC "NPVP TOREKS"
E-mail: a.pokolenko@torex-npvp.ru

Aither M. Bizhanov, Cand. Sci. (Eng.), Leading Expert of the Chair of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials, National University of Science and Technology "MISIS"
ORCID: 0000-0002-0583-1984
E-mail: bizhanov@briket-brex.ru

Иван Сергеевич Берсенеv, к.т.н., руководитель научно-аналитического отдела, ООО «НПВП ТОРЭКС»; доцент кафедры металлургии железа и сплавов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ORCID: 0009-0000-4270-6042

E-mail: i.bersenev@torex-npvp.ru

Николай Александрович Спирин, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой теплофизики и информатики в металлургии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ORCID: 0000-0001-9078-589X

E-mail: n.a.spirin@urfu.ru

Ivan S. Bersenev, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Scientific and Analytical Department, LLC "NPVP TOREKS"; Assist. Prof. of the Chair of Metallurgy of Iron and Alloys, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

ORCID: 0009-0000-4270-6042

E-mail: i.bersenev@torex-npvp.ru

Nikolai A. Spirin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Chair "Thermal Physics and Informatics in Metallurgy", Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

ORCID: 0000-0001-9078-589X

E-mail: n.a.spirin@urfu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Э. Р. Сабиров – постановка задачи, обзор литературных источников, экспериментальные исследования, анализ результатов и формулировка выводов.

А. Ю. Поколенко – экспериментальные исследования.

А. М. Бижанов – экспериментальные исследования.

И. С. Берсенеv – постановка задачи, обзор литературных источников, анализ результатов и формулировка выводов.

Н. А. Спирин – постановка задачи, анализ результатов и формулировка выводов.

E. R. Sabirov – problem statement, literary review, experimental studies, analysis of results, drawing conclusions.

A. Yu. Pokolenko – experimental studies.

A. M. Bizhanov – experimental studies.

I. S. Bersenev – problem statement, literary review, analysis of results, drawing conclusions.

N. A. Spirin – problem statement, analysis of results, drawing conclusions.

Поступила в редакцию 12.05.2025

После доработки 28.05.2025

Принята к публикации 28.08.2025

Received 12.05.2025

Revised 28.05.2025

Accepted 28.08.2025



УДК 669.04: 532.696

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-468-475



Оригинальная статья
Original article

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 СО ШЛАКОВЫМ РАСПЛАВОМ 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO

А. А. Александров¹, С. Н. Анучкин¹, А. Г. Каневский¹,
С. Б. Румянцева¹, К. В. Григорович^{1, 2}

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

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

✉ a.a.aleksandrov@gmail.com

Аннотация. При выплавке стали огнеупорный материал, используемый в качестве футеровки, легко разрушается за счет шлака, что не только уменьшает срок службы керамики, но и снижает качество продукции, увеличивая количество неметаллических включений в металле. Если шлак имеет хорошую смачиваемость, то он стремится проникнуть в огнеупор через поры и трещины. В результате образуется пограничный слой со структурой и свойствами, отличными от исходного огнеупора. В данной работе для исследования взаимодействия огнеупорного материала на базе Al_2O_3 с жидким шлаком 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO был использован метод лежащей капли. Показано существенное снижение значений краевого угла смачивания до 20° в первые 5 мин опыта и последующее незначительное уменьшение до $13,5^\circ$ в течение 115 мин. Исследована микроструктура и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов шлака и керамики. Показано, что шлак состоит из нескольких фаз: $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7)$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 и MgAl_2O_4 . Обнаружено, что пограничный слой шлак – керамика состоит из алюмината кальция (CaAl_4O_7), а на границах зерен оксида алюминия огнеупора происходит образование фазы ибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Рентгенофазовый анализ исходной керамики показал, что она содержит ~8 % CaAl_4O_7 , а после взаимодействия со шлаком ~32 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Анализ керамики на глубине около 4 мм показал присутствие алюминатов кальция как в центральной, так и в краевых областях. Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней.

Ключевые слова: огнеупорная керамика, шлак, оксид алюминия, взаимодействие шлак – керамика, краевой угол смачивания, микроструктура, рентгенофазовый анализ

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию 075-00319-25-00. Авторы выражают благодарность Михайловой А.Б., Ракитину А.А., Демину К.Ю. и Морозову А.О. за помощь в работе.

Для цитирования: Александров А.А., Анучкин С.Н., Каневский А.Г., Румянцева С.Б., Григорович К.В. Взаимодействие керамики на основе Al_2O_3 со шлаковым расплавом 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO . *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):468–475. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-468-475>

INTERACTION OF Al_2O_3 -BASED CERAMICS WITH SLAG MELT 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO

A. A. Aleksandrov¹, S. N. Anuchkin¹, A. G. Kanevskiy¹,
S. B. Rumyantseva¹, K. V. Grigorovich^{1, 2}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119334, Russian Federation)

² National University of Science and Technology “MISIS” (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

✉ a.a.aleksandrov@gmail.com

Abstract. In steelmaking, the refractory material used as a lining is easily destroyed by slag, which not only decreases the service life of ceramics but also makes worse a production quality because of increase in the number of nonmetallic inclusions in metal. If the slag has good wettability, it tends to penetrate the refractory through pores and cracks. As a result, a boundary layer is formed, which has a structure and properties different from the initial material. The sessile drop method was used to study the interaction of Al_2O_3 -based refractory ceramics with the liquid

slag 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO . The substantial decrease in the wetting angle to 20° in the initial 5 min of experiment and the further small decrease to 13.5° in the next 115 min were observed. The microstructural examination and elemental mapping of the boundaries of cross sections of slag and ceramics were carried out. The slag consists of several phases, namely: $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$; CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 and MgAl_2O_4 . As was found, the slag–ceramics boundary layer consisted of calcium aluminate (CaAl_4O_7) and, at the grain boundaries of aluminum oxide in the refractory material, hibonite (CaAl_2O_6) was formed. X-ray diffraction analysis of initial ceramics showed that it contained ~8 % CaAl_4O_7 , and after interaction with the slag ~32 % CaAl_2O_6 . At a depth of 4 mm, the presence of calcium aluminates both in the central and peripheral zones of ceramics was observed. This indicates the slag penetration into the ceramics and their chemical interaction.

Keywords: refractory ceramics, slag, aluminum oxide, slag–ceramics interaction, wetting angle, microstructure, X-ray diffraction analysis

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the State assignment to no. 075-00319-25-00. The authors express their gratitude to A.B. Mikhailova, A.A. Rakitin, K.Yu. Demin and A.O. Morozov for their assistance.

For citation: Aleksandrov A.A., Anuchkin S.N., Kanevskiy A.G., Rumyantseva S.B., Grigorovich K.V. Interaction of Al_2O_3 -based ceramics on with slag melt 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO . *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):468–475.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-468-475>

ВВЕДЕНИЕ

Возрастание требований к качеству продукции сталеплавильной промышленности и улучшение чистоты стали за счет удаления неметаллических включений – одна из главных задач металлургии. Неметаллические включения образуются при раскислении стали, эрозии и коррозии огнеупоров, попадании шлаковых частиц в расплав, а также непосредственно при кристаллизации металла. При выплавке стали огнеупор, используемый в качестве футеровки, легко разрушается за счет шлака, что не только уменьшает срок службы огнеупорной керамики, но и снижает качество продукции, увеличивая количество неметаллических включений в металле. Частая замена огнеупоров увеличивает затраты и снижает производительность, при этом выгода от внедрения новых методов обработки жидкой стали теряется.

Разрушение огнеупора, как отмечается в работах [1 – 3], чаще всего вызвано химической коррозией и проникновением в него шлака. Коррозионное разрушение огнеупорной керамики главным образом обусловлено ее химическим взаимодействием со шлаками [4]. На коррозионное поведение существенно влияет смачиваемость огнеупоров шлаками [5; 6]. Хорошая смачиваемость означает активное взаимодействие, а также то, что шлак легко реагирует с огнеупорным материалом, вызывая его химическую коррозию [6 – 9]. Если шлак имеет хорошую смачиваемость, то он стремится проникнуть в огнеупор через поры и трещины [10]. В результате образуется пограничный слой со структурой и свойствами, отличными от исходного огнеупора.

Разработка огнеупоров, устойчивых к воздействию шлаков, является актуальной задачей и вызывает повышенный интерес исследователей [11 – 15]. Термофизические свойства, вязкость, поверхностное натяжение и угол смачивания – главные факторы, которые могут указывать на процессы взаимодействия и проникновения шлака в контакте с огнеупорами. В последние десятилетия многие исследования, посвященные взаимодействию огнеупоров и различных шлаков, проводили с использованием метода лежащей капли, где на подложку из огнеупорной керамики помещали образец

шлака [7 – 9; 16 – 18]. Данный метод позволяет проанализировать смачиваемость огнеупорной керамики расплавами шлака, исследовать поверхностное натяжение и угол смачивания в зависимости от изменения температуры, газовой фазы и времени контакта капли с подложкой, а также изучить химическое взаимодействие между огнеупором и шлаком.

Немаловажным аспектом металлургического производства является продувка расплава инертными газами на разных этапах обработки стали. При ковшевой обработке стали продувочные пробки взаимодействуют как с жидким металлом [19], так и со шлаком (после слива расплава из ковша). Все это приводит к износу пробок, поэтому для изучения изменения состава керамики пробок необходимы исследования их взаимодействия не только с жидкой сталью, но и со шлаком. Как правило, типичный ковшевой шлак, применяемый при обработке низкоуглеродистых сталей (трубных, сталей для автолиста и т. п.), имеет состав 45 % CaO , 40 % Al_2O_3 , 10 % SiO_2 , 5 % MgO , а его основность $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 4,5$. Целью данной работы являются исследование взаимодействия шлака системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ с керамикой на основе Al_2O_3 , а также анализ изменения микро- и макроструктуры керамики и шлака в зависимости от температуры и времени взаимодействия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны используемый для изготовления продувочных пробок ковша огнеупорный материал (95,81 % Al_2O_3 , 2,22 % MgO , 1,35 % CaO , 0,33 % Na_2O , 0,06 % SiO_2 , 0,02 % Fe_2O_3) и ковшевой шлак (45 % CaO ; 40 % Al_2O_3 ; 10 % SiO_2 , 5 % MgO). Шлак данного состава готовили из предварительно отожженных чистых оксидов. Порошки оксидов сначала перемешивали в чашечном вибрационном истирателе ИВ-1. Далее полученную смесь, помещенную в тигель из Al_2O_3 с внешним графитовым тиглем, переплавляли в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора CEIA Power Cube 180/50 (50 кГц) мощностью 180 кВт·А. После переплава полученный шлак дробили

и прессовали в таблетки диаметром 6 мм, высотой 6 мм и массой $\sim 0,3$ г.

Для проведения экспериментов использовали вакуумную печь сопротивления. Данная печь имеет графитовый нагреватель, внутри которого находится цельнокатаная молибденовая труба. В центре трубы на подставке размещали керамическую подложку размерами $40 \times 30 \times 6$ мм с помещенной на ней таблеткой шлака. Специальное оптическое устройство позволяет увеличивать изображение образцов, которое фиксируют с помощью цифрового фотоаппарата для дальнейшей его обработки на компьютере. Подробное описание и схема установки представлены в работе [20]. Эксперименты проводили следующим образом: систему откачивали до 5 Па и нагревали образец шлака до 1273 К, далее опыт проводили в атмосфере высокочистого Ar. После расплавления образца шлака и достижения температурного интервала 1783 – 1793 К осуществляли изотермическую выдержку в течение 2 ч. С помощью цифрового фотоаппарата фиксировали изменение профиля таблетки шлака в зависимости от времени выдержки и температуры. После окончания экспериментов были сделаны поперечные срезы шлака и керамики в месте контакта и исследована зона взаимодействия на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с электронно-зондовым микроанализатором JEOL JXA-iSP100. Для проведения рентгенофазового анализа образцов шлака и керамики использовали дифрактометр Tongda TD-3700 с вертикальным гониометром, оснащенный высокоскоростным матричным детектором Mythen. Фазовый состав образцов был

изучен в программном комплексе QualX с применением базы данных PDF2 ICDD. Определение количественного фазового состава выполнено в программном комплексе MAUD в результате уточнения структуры фаз по методу Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование взаимодействия шлака состава 45 % CaO, 40 % Al_2O_3 , 10 % SiO_2 , 5 % MgO с огнеупорной керамикой на основе оксида алюминия. На рис. 1 представлено изменение профиля образца шлака в зависимости от температуры и времени выдержки. По полученным изображениям профиля капли шлака рассчитывали краевой угол смачивания (рис. 2), который определяли как среднее значение между правым и левым углами контакта. Стоит отметить, что за начало отсчета принимали момент начала плавления таблетки шлака (рис. 1, а), но формирование полностью жидкой капли шлака (рис. 1, з) происходило только на 220 с. Анализ краевого угла смачивания показал существенное снижение в первые 5 мин опыта и наличие небольшой площадки на 1,5 – 3,0 мин ($31 - 29,5^\circ$), что вероятно связано с процессом плавления образца. После полного формирования капли наблюдали уменьшение значений краевого угла смачивания θ с 28 до 20° в течение 1,5 мин (до 5 мин опыта) с последующим незначительным уменьшением значений до $13,5^\circ$ в течение 115 мин. На рис. 2 представлено изменение краевого угла смачивания в зависимости от температуры и времени выдержки. При этом стоит

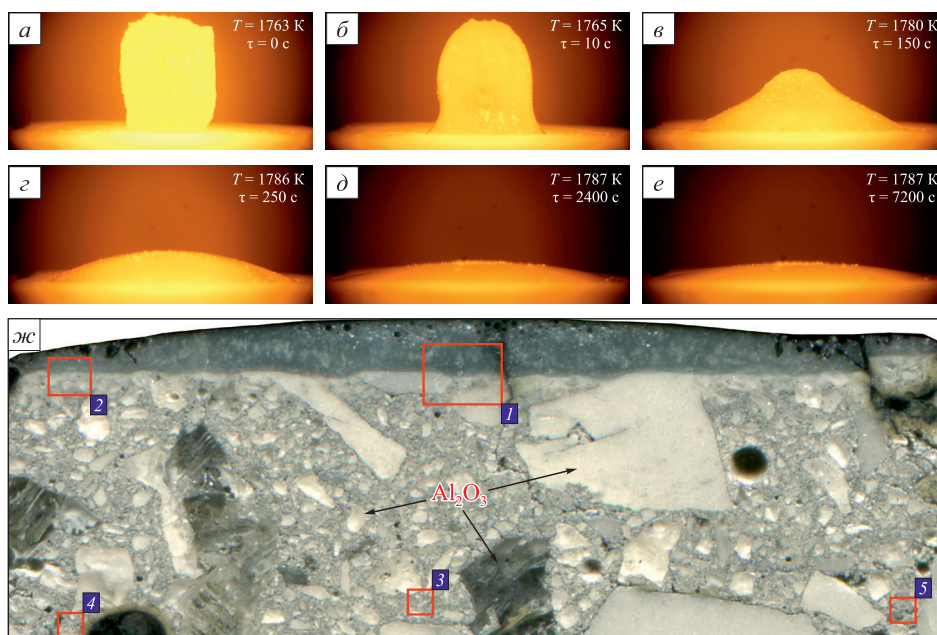


Рис. 1. Изменение профиля образца шлака в зависимости от времени выдержки и температуры (а – е) и поперечный срез керамической подложки после эксперимента с указанием исследуемых участков шлака и керамики (1 – 5) (жс)

Fig. 1. Slag sample profile depending on holding time and temperature (a – e); cross section of ceramic substrate after experiment with indication of slag and ceramics zones (1 – 5) (жс)

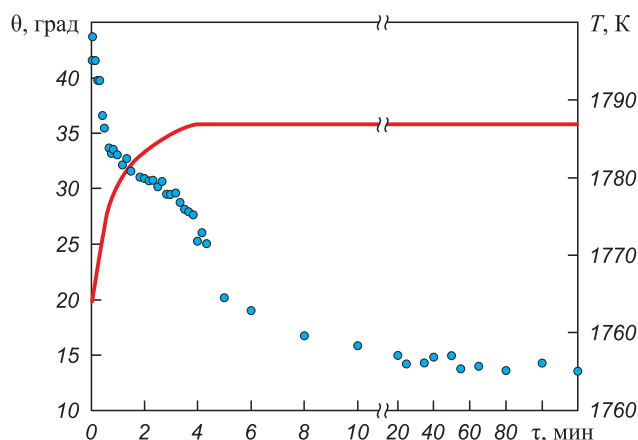


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от температуры и времени выдержки:
● – θ , град; — – T , K

Fig. 2. Wetting angle depending on temperature and holding time:
● – θ , deg; — – T , K

учитывать, что во время опыта происходило частичное проникновение шлака в керамику (рис. 1, $d-e$). Все это указывает на хорошую смачиваемость огнеупорной керамики шлаком, что в дальнейшем приведет к негативным последствиям в виде эрозии и химической коррозии и, в итоге, к сокращению срока службы огнеупора [5; 21; 22]. В связи с этим исследовали структуру шлака и керамики после опыта.

На рис. 1 представлен поперечный срез керамической подложки после эксперимента с указанием областей шлака и керамики, в которых были проведены исследования. На сканирующем электронном микроскопе JEOL JXA-iSP100 были исследованы зоны взаимодействия шлак – керамика (участки 1 и 2 на рис. 1) и различные области керамики (участки 3 – 5 на рис. 1).

На рис. 3 представлена структура и элементное картирование зоны взаимодействия шлак – керамика (участок 1 на рис. 1). Видно, что шлак состоит из нескольких структурных областей: светло-серой, серой и темно-серой. В светло-серой области наблюдается присутствие кальция, кремния, алюминия и магния (спектр 1–1 на рис. 3). Элементный состав спектров представлен в таблице. В серой области присутствуют алюминий и кальций (спектр 1–2 на рис. 3), а в темно-серой – магний и алюминий (спектр 1–3 на рис. 3). Рентгенофазовый анализ исходного шлака (рис. 4, a) и шлака после взаимодействия с керамикой (рис. 4, b) показал, что он состоит из четырех фаз: $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 и MgAl_2O_4 . С учетом элементного анализа можно предположить, что светло-серая область соответствует соединению $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$, темно-серая – MgAl_2O_4 , а серая – алюминатам кальция [23]. При этом отмечается незначительное изменение соотношений данных фаз до и после эксперимента: ~62 и ~57 % для $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$; ~16 и ~15 % для

CaAl_2O_4 ; ~10 и ~14 % для CaAl_4O_7 ; ~14 и ~14 % для MgAl_2O_4 .

Элементный анализ и картирование зоны взаимодействия керамики (рис. 3) показали возможный переход магния и кальция из шлака в керамику (спектры 1–4 и 1–5 на рис. 3). Видно, что пограничный слой состоит из алюмината кальция (спектр 1–6 на рис. 3), который согласно диаграмме состояния [23] соответствует CaAl_4O_7 . На границах зерен оксида алюминия (спектр 1–7 на рис. 3) видно образование фазы, содержащей кальций и алюминий (спектр 1–8 на рис. 3), соответствующий соединению ибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). При этом небольшие зерна оксида алюминия полностью преобразовались в ибонит (спектр 1–9 на рис. 3). Рентгенофазовый анализ исходной керамики (рис. 4, b) показал, что она содержит

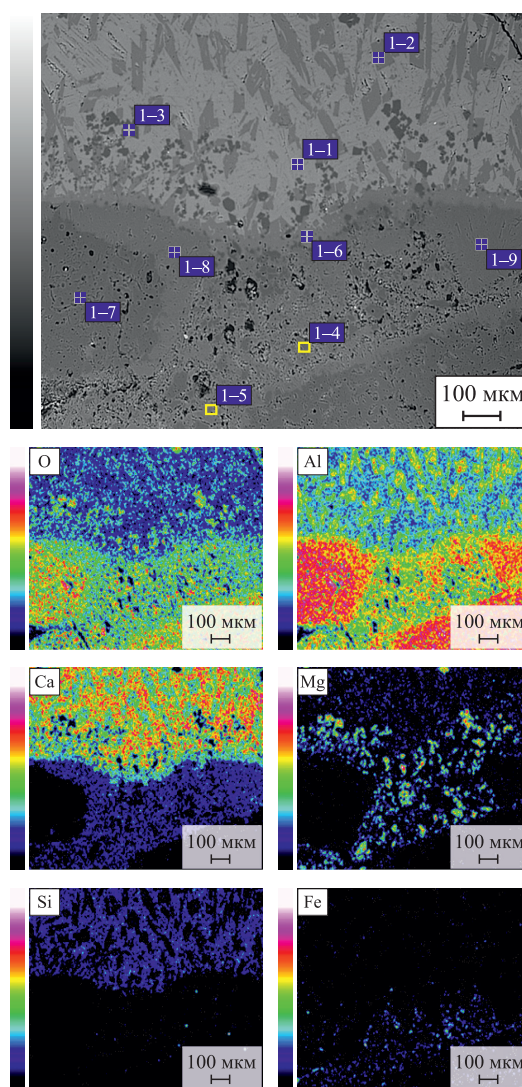


Рис. 3. Микроструктура (режим обратно отраженных электронов) и элементное картирование границы поперечного среза шлак – керамика (участок 1 на рис. 1).

Элементный анализ спектров представлен в таблице

Fig. 3. Microstructure (backscattered electron mode) and elemental mapping of the boundary of slag–ceramics cross section (zone 1, Fig. 1). Elemental analysis of spectra is given in Table

Элементный состав шлака и керамики,
представленных на рис. 3 и 5

Elemental composition of the slag and ceramics
represented in Figs. 4 and 5

Рису- нок	Номер спектра	Состав, мас. %					
		O	Mg	Al	Si	Ca	Na
3	1–1	41,24	2,23	22,03	8,33	26,17	–
	1–2	43,29	0,49	39,86	0,82	15,54	–
	1–3	45,89	17,28	36,83	–	–	–
	1–4	47,74	13,21	38,28	–	0,77	–
	1–5	48,97	0,38	45,20	0,63	4,82	–
	1–6	44,11	0,61	39,58	0,80	14,9	–
	1–7	50,15	–	49,85	–	–	–
	1–8	47,32	0,41	45,66	0,84	5,77	–
	1–9	46,15	0,43	46,24	0,83	6,35	–
5	2–1	39,98	2,59	21,59	8,55	27,29	–
	2–2	43,14	0,77	40,57	–	15,52	–
	2–3	44,36	17,69	37,82	–	0,13	–
	2–4	43,84	0,31	40,84	–	15,01	–
	2–5	46,17	0,44	46,33	0,82	6,24	–
	2–6	46,14	0,38	46,84	0,55	6,09	–
	2–7	48,13	–	51,87	–	–	–
	3–1	47,23	11,92	40,85	–	–	–
	3–2	49,49	1,73	43,61	–	4,66	0,51
	3–3	48,66	1,95	44,45	–	4,94	–
	4–1	44,11	2,01	46,77	–	7,11	–
	4–2	50,12	1,89	43,87	–	4,12	–
	4–3	45,07	–	41,22	–	13,71	–
	5–1	46,83	10,62	42,55	–	–	–
	5–2	47,36	–	52,64	–	–	–
	5–3	43,40	–	40,90	–	15,70	–
	5–4	46,20	1,89	45,78	0,50	5,63	–

~82 % Al_2O_3 , ~10 % MgAl_2O_4 и ~8 % CaAl_4O_7 , а керамика после взаимодействия со шлаком (рис. 4, з) имеет состав: ~56 % Al_2O_3 , ~12 % MgAl_2O_4 и ~32 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней с образованием алюминатов кальция.

На рис. 5 представлены микроструктуры зоны взаимодействия шлак – керамика (участок 2 на рис. 1) и различных областей керамики (участки 3 – 5 на рис. 1). При элементном анализе зоны взаимодействия шлак – керамика (рис. 5, а) видно, что, во-первых, шлаковая фаза также состоит из трех областей с различными структурами (спектры 2–1 – 2–3 на рис. 5, а). Во-вторых, приграничная зона состоит из алюмината кальция (спектр 2–4 на рис. 5, а). В-третьих, как и в центральной зоне взаимодействия, происходит полное превращение небольших зерен оксида алюминия

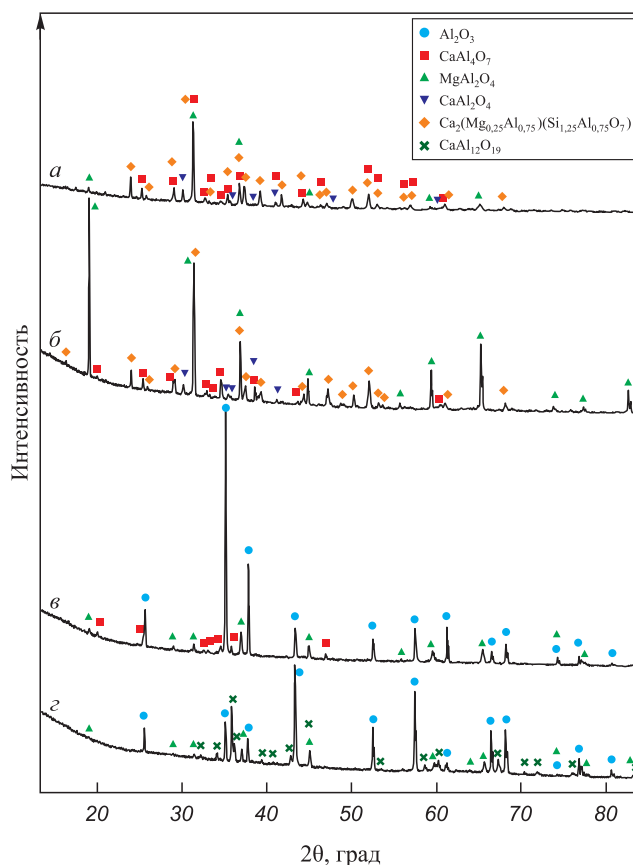


Рис. 4. Дифракционные спектры исходного шлака (а), шлака после взаимодействия с керамикой (б), исходной керамики (в) и керамики после взаимодействия со шлаком (з)

Fig. 4. XRD spectra of the initial slag (a), slag after its interaction with ceramics (б), those of the initial ceramics (в), and after its interaction with slag (з)

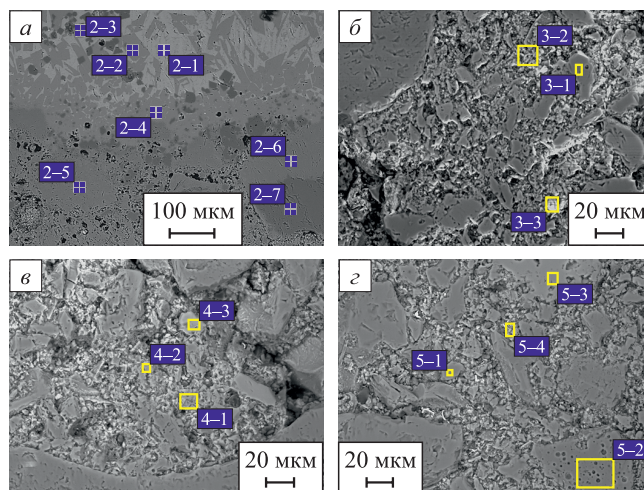


Рис. 5. Микроструктура (режим обратно отраженных электронов) различных областей на рис. 1: а – участок 2; б – участок 3; в – участок 4; г – участок 5. Элементный анализ спектров представлен в таблице

Fig. 5. Microstructure (backscattered electron mode) of the various zones shown in Fig. 1: а – zone 2; б – zone 3; в – zone 4; г – zone 5. Elemental analysis of spectra is given in Table

в ибонит (спектр 2–5 на рис. 5, а) и его образование на границах крупных зерен оксида алюминия (спектры 2–6 и 2–7 на рис. 5, а).

Элементный анализ центральной области керамики на глубине около 4 мм (рис. 5, б) показал наличие как алюмомагниевого составляющей керамики (спектр 3–1 на рис. 5, б), так и присутствие повышенного содержания кальция (спектры 3–2 и 3–3 на рис. 5, б). Это указывает на проникновение шлака вглубь керамической подложки во время эксперимента. На рис. 5, в, г представлены краевые области керамики на глубине около 4 мм. В данных областях наблюдали как алюмомагниевого составляющую керамики (спектр 5–1 на рис. 5, г) и зерна оксида алюминия (спектр 5–2 на рис. 5, г), так и области с повышенным содержанием кальция (спектры 4–1 – 4–3, 5–3 и 5–4 на рис. 5, в, г), по составу соответствующие фазам, близким к алюминатам кальция CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Таким образом, можно заключить, что во время эксперимента происходили химическое взаимодействие шлака с керамикой с образованием ибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) в мелких и крупных зернах оксида алюминия и фиксируемое проникновение шлака вглубь керамической подложки.

Выводы

Исследовано взаимодействие огнеупорной керамики на основе оксида алюминия, применяемой для производства продувочных пробок, с ковшевым шлаком состава 45 % CaO , 40 % Al_2O_3 , 10 % SiO_2 , 5 % MgO . Показано существенное снижение значений краевого угла смачивания θ до 20° в первые 5 мин опыта и последующее незначительное уменьшение значений до $13,5^\circ$ в течение 115 мин. Это указывает на хорошую смачиваемость огнеупорной керамики на основе оксида алюминия шлаком.

Проведен анализ структуры и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов зоны взаимодействия шлака и керамики. Показано, что шлак состоит из нескольких структурных областей: светло-серой, серой и темно-серой. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что светло-серая область соответствует соединению $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7)$, темно-серая – MgAl_2O_4 , а серая – алюминатам кальция. Отмечено незначительное изменение соотношений данных фаз до и после эксперимента.

Анализ зоны взаимодействия показал возможный переход магния и кальция из шлака в керамику. Пограничный слой шлак – керамика состоит из алюмината кальция (CaAl_4O_7). На границах зерен оксида алюминия обнаружено образование фазы, соответствующей соединению ибонит ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). При этом небольшие зерна оксида алюминия полностью преобразовались в ибонит. Рентгенофазовый анализ исходной керамики показал, что она содержит ~8 % CaAl_4O_7 , а керамика

после взаимодействия со шлаком ~32 % $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Это указывает на проникновение шлака в керамику и его химическое взаимодействие с ней с образованием алюминатов кальция.

Элементный анализ керамики на глубине около 4 мм показал присутствие алюминатов кальция (близким по составу к CaAl_4O_7 и $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) как в центральной, так и в краевых областях. Это указывает на проникновение шлака вглубь керамической подложки во время эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Han J.S., Kang J.G., Shin J.H., Chung Y., Park J.H. Influence of CaF_2 in calcium aluminate-based slag on the degradation of magnesia refractory. *Ceramics International*. 2018;44(11):13197–13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
- Ren X.M., Ma B.Y., Li S.M., Li H.X., Liu G.Q., Yang W.G., Qian F., Zhao S.X., Yu J.K. Comparison study of slag corrosion resistance of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, MgO-CaO and MgO-C refractories under electromagnetic field. *Journal of Iron Steel Research International*. 2021;28(1):38–45. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00421-0>
- Yan Z., Deng Z., Zhu M. Penetration behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-MgO-(CaCl}_2\text{)}$ slags in MgO refractory. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2023;54(3):1582–1592. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02787-4>
- Park J.H., Suk M.O., Jung I.H., Guo M., Blanpain B. Interfacial reaction between refractory materials and metallurgical slags containing fluoride. *Steel Research International*. 2010; 81(10):860–868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
- Wang Y.-x., Li Y.-g., Gao Y.-b., Huang Zh., Zhang H.-j. High-temperature wetting behavior between slag and refractory. *Journal of Iron Steel Research International*. 2024;31: 1304–1319. <https://doi.org/10.1007/s42243-024-01252-z>
- Gehre P., Aneziris C.G., Berek H., Parr C., Reinmöller M. Corrosion of magnesium aluminate spinel-rich refractories by sulphur-containing slag. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35(5):1613–1620. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.031>
- Park J., Lee K., Pak J.J., Chung Y. Initial wetting and spreading phenomena of a CaO-SiO_2 liquid slag on MgO substrates. *ISIJ International*. 2014;54(9):2059–2063. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2059>
- Yu B., Lv X., Xiang S., Bai C., Yin J. Wetting behavior of calcium ferrite melts on sintered MgO . *ISIJ International*. 2015;55(8):1558–1564. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2014-830>
- Park J., Jeon J., Lee K., Park J.H., Chung Y. Initial wetting and spreading rates between SiC and $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO}$ slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016;47(3): 1832–1838. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0606-0>
- Huang F., Liu C., Maruoka N., Kitamura S.Y. Dissolution behaviour of MgO based refractories in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag. *Ironmaking & Steelmaking*. 2015;42(7):553–560. <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000003>
- Zou Y., Huang A., Wang R., Fu L., Gu H., Li G. Slag corrosion-resistance mechanism of lightweight magnesia-based refractories under a static magnetic field. *Corrosion Science*. 2020; 167:108517. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108517>

12. Fu L., Huang A., Lian P., Gu H. Isolation or corrosion of microporous alumina in contact with various $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ slags. *Corrosion Science*. 2017;120:211–218. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.018>
13. Ren X., Ma B., Li S., Li H., Liu G., Zhao S., Yang W., Qian F., Yu J. Slag corrosion characteristics of MgO -based refractories under vacuum electromagnetic field. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019;55:913–920. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00323-9>
14. Ma B., Yin Y., Zhu Q., Zhai Y., Li Y., Li G., Yu J. Slag corrosion and penetration behaviors of $MgAl_2O_4$ and Al_2O_3 based refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2016;56(5): 494–501. <https://doi.org/10.1007/s11148-016-9876-y>
15. Vázquez B.A., Pena P., De Aza A.H., Sainz M.A., Caballero A. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(8):1347–1360. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.031>
16. Song J., Liu Y., Lv X., You Z. Corrosion behavior of Al_2O_3 substrate by $SiO_2-MgO-FeO-CaO-Al_2O_3$ slag. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(1):314–321. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.060>
17. Shen P., Zhang L., Wang Y., Sridhar S., Wang Q. Wettability between molten slag and dolomitic refractory. *Ceramics International*. 2016;42(14):16040–16048. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.113>
18. Wang C., Xie C., Xu J., Wan K. Wettability and spreading kinetics between some refractory materials and molten calcium aluminate slag. *Steel Research International*. 2025;(6): 2400895. <https://doi.org/10.1002/srin.202400895>
19. Шварц К., Краус О. Изучение проникновения жидкого металла в продувочные пробки. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2013;(4-5):52–56.
Shvarts K., Kraus O. Study of penetration of liquid metal into purge plugs. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2013;(4-5):52–56. (In Russ.).
20. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Загуменников М.В., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение. *Металлы*. 2010;(1):15–20.
Ahuchkin S.N., Burtsev V.T., Zagumennikov M.V., Sidorov V.V., Rigin V.E. Study of the surface properties of nickel-based melts by the constrained drop method: I. Surface tension. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010;(1):13–17. <https://doi.org/10.1134/S0036029510010039>
21. Yang M., Yan Z., Li Z., Lv X., Bai C. Modelling the dissolutive wetting of slag-oxide system at high temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2025;56(2): 1573–1587. <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03429-z>
22. Monaghan B.J., Abdeyazdan H., Dogan N., Rhamdhani M.A., Longbottom R.J., Chapman M.W. Effect of slag composition on wettability of oxide inclusions. *ISIJ International*. 2015;55(9):1834–1840. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-168>
23. Slag Atlas: Handbook. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH; 1995:634.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Александрович Александров, к.т.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-5028-7623

E-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com

Сергей Николаевич Анучкин, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-2650-0818

E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

Аким Горацевич Каневский, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлических расплавов им. академика А.М. Самарина, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-9280-9442

E-mail: akanev48@gmail.com

Софья Борисовна Румянцева, к.т.н., научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0003-4508-2524

E-mail: sbvarlamova@gmail.com

Константин Всеволодович Григорович, академик РАН, д.т.н., заведующий лабораторией диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ORCID: 0000-0002-5669-4262

E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Aleksandr A. Aleksandrov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-5028-7623

E-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com

Sergei N. Anuchkin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-2650-0818

E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru

Akim G. Kanevskiy, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the A.M. Samarin Laboratory of Physical Chemistry of Metal Melts, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-9280-9442

E-mail: akanev48@gmail.com

Sof'ya B. Rumyantseva, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-4508-2524

E-mail: sbvarlamova@gmail.com

Konstantin V. Grigorovich, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences; Prof. of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0002-5669-4262

E-mail: grigorov@imet.ac.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. А. Александров – планирование и проведение экспериментов, отбор проб керамики и шлака, обработка полученных экспериментальных данных, подготовка текста статьи.

С. Н. Анучкин – планирование и проведение экспериментов, обработка полученных экспериментальных данных, подготовка текста статьи.

А. Г. Каневский – анализ литературных источников по взаимодействию в системе шлак–огнеупор, проведение экспериментов, обсуждение результатов.

С. Б. Румянцева – исследование зоны взаимодействия шлак–огнеупор на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JXA-iSP100, обсуждение результатов.

К. В. Григорович – постановка задачи, общее руководство исследованием.

A. A. Aleksandrov – planning and carrying out the experiments, sampling of ceramics and slag, experimental data processing, writing the text.

S. N. Anuchkin – planning and carrying out the experiments, experimental data processing, writing the text.

A. G. Kanevskiy – analysis of the published data on slag-refractory interaction, carrying out the experiments, discussion of experimental results.

S. B. Rumyantseva – examination of the slag-refractory interaction zone using a JEOL JXA-iSP100 scanning electron microscope (SEM), discussion of experimental results.

K. V. Grigorovich – problem formulation, scientific guidance.

Поступила в редакцию 29.04.2025

После доработки 11.05.2025

Принята к публикации 14.06.2025

Received 29.04.2025

Revised 11.05.2025

Accepted 14.06.2025



УДК 669.15-198

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-476-481



Оригинальная статья

Original article

КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРРОСПЛАВОВ

И. Н. Кель[✉], В. И. Жучков, О. В. Заякин

Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

dunnington@mail.ru

Аннотация. В статье представлен обзор исследований взаимосвязи структуры и фазового состава со свойствами ферросплавов, а также их влияния на качество обрабатываемых металлов. Требования, предъявляемые к ферросплавам, включают в себя не только химический состав, но и ряд свойств: рациональную температуру плавления, устойчивость к окислению, плотность и время растворения в обрабатываемом расплаве. Структура и фазовый состав сплавов также имеют решающее значение, поскольку они влияют на рассыпаемость, ликвацию элементов в объеме слитка, способность к дроблению и образованию мелких фракций. В работе приведены результаты исследований, направленных на решение проблемы самопроизвольного рассыпания ферросилиция, вызванного эвтектидным превращением лебонита и наличием примесей. Предложены методы борьбы с дезинтеграцией ферросплава путем быстрого охлаждения, снижения доли примесей и стабилизации структуры с помощью таких добавок, как бор. В статье рассмотрены структурные особенности других сплавов, например, силикокальция, где улучшение дробимости достигается за счет замедления кристаллизации и изменения фазового состава. Обсуждаются подходы к моделированию фазового состава ферросплавов, включая термодинамически-диаграммный метод и анализ полигональных диаграмм состояния. Результаты исследований по быстрому охлаждению модификаторов демонстрируют повышенную эффективность за счет мелкодисперсной структуры и равномерного распределения активных элементов. Установлено, что структура ферросплавов влияет на первичную кристаллизацию чугуна, определяя морфологию графита и матрицы. Показано влияние фазового состава и типа неметаллических включений (оксиды, сульфиды) ферросплавов на свойства стали. На основе проведенного обзора подчеркивается необходимость учета структурно-фазовых характеристик ферросплавов, что позволит повысить качество металлургической продукции, снизить расход материалов и минимизировать негативные эффекты.

Ключевые слова: структура, фазовый состав, ферросплав, включения, модификаторы, физико-химические свойства

Благодарности: Исследование выполнено по государственному заданию Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН.

Для цитирования: Кель И.Н., Жучков В.И., Заякин О.В. Корреляция структуры и характеристик ферросплавов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):476–481. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-476-481>

CORRELATION BETWEEN THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FERROALLOYS

I. N. Kel'[✉], V. I. Zhuchkov, O. V. Zayakin

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

dunnington@mail.ru

Abstract. The paper reviews the studies on relationship between the structure, phase composition, and properties of ferroalloys, as well as their impact on the quality of treated metals. The requirements for ferroalloys include not only chemical composition but also a range of properties: optimal melting temperature, oxidation resistance, density, and time of dissolution in the treated melt. The structure and phase composition of the alloys are also crucial, as they affect friability, element segregation within the ingot, crushability, and formation of fine fractions. The study presents research findings aimed at addressing the issue of spontaneous disintegration of ferrosilicon caused by the eutectoid transformation of leboite and presence of impurities. Methods to prevent ferroalloy disintegration are proposed, including rapid cooling, reducing impurity content, and stabilizing the structure through additives such as boron. The structural features of other alloys, such as silicocalcium, are also examined, where improved crushability is achieved by slowing crystallization and modifying phase composition. Approaches to modeling the phase composition of ferroalloys are discussed, including thermodynamic-diagram methods and polygonal phase diagram analysis. The results of studies on rapid cooling of modifiers demonstrate enhanced efficiency due to the fine-grained structure and uniform distribution of active elements. It was established that the structure of ferroalloys influences the primary crystallization of cast iron, determining graphite morphology and matrix structure. The impact of phase

composition and non-metallic inclusions (oxides, sulfides) in ferroalloys on steel properties is also demonstrated. Based on the review, the necessity of considering the structural and phase characteristics of ferroalloys is highlighted, as this can improve metallurgical product quality, reduce material consumption, and minimize adverse effects.

Keywords: structure, phase composition, ferroalloy, inclusions, modifiers, physicochemical properties

Acknowledgements: The work was performed according to the state assignment for the Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS.

For citation: Kel' I.N., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Correlation between the structure and properties of ferroalloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):476–481. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-476-481>

Приоритетной задачей металлургии является разработка новых видов металлопродукции, способных сохранять свои эксплуатационные характеристики в экстремальных условиях окружающей среды. Поэтому создание металла с улучшенными свойствами, появление новых прогрессивных технологий его выплавки приводят к возрастанию интереса и более глубокому изучению физико-химических характеристик ферросплавов, влияющих на эти свойства.

Данные обстоятельства вызывают необходимость получения ферросплавов, обладающих низкой температурой плавления и окисляемостью, оптимальной плотностью, минимальным временем растворения и охлаждения жидкой стали при их вводе. Следует отметить, что качество ферросплавов связано не только с их химическим составом, загрязненностью вредными примесями и насыщенностью газами, но и с рассыпаемостью, ликвацией элементов в объеме слитка, магнитными свойствами, способностью к дроблению и образованию мелких фракций.

На основе учета этих требований в ИМЕТ УрО РАН предложена схема создания новых композиций комплексных ферросплавов, которые, более эффективно воздействуя на служебные характеристики обрабатываемого металла, лучше усваиваются сталью, быстрее растворяются и меньше ее загрязняют [1]. Наиболее полно были изучены температура плавления, плотность, окисляемость ферросплавов, величина теплового эффекта при взаимодействии со сталью, время плавления в металлическом расплаве, а также их теплофизические характеристики. В то же время взаимосвязи структуры, фазового состав ферросплавов с их характеристиками было уделено незаслуженно мало внимания.

В справочниках и монографиях [2 – 4] приведены данные о фазовом составе промышленных марочных сортов различных ферросплавов. Для каждого сплава эти данные могут значительно варьироваться, поскольку они находятся в зависимости от метода разлива и скорости кристаллизации слитков.

Необходимо отметить, что структура и фазовый состав ферросплава оказывают влияние как на свойства самого сплава (температуру плавления, твердость, прочность и др.), так и на характеристики обрабатываемого металла (чугуна или стали), например, при его модифицировании.

К структуре ферросплавов исследователи стали обращаться в связи с частыми случаями самопроиз-

вольного рассыпания ферросилиция [1; 5; 6]. Его структурные составляющие представляют интерметаллические фазы (силициды): Fe_2Si (β -фаза), Fe_5Si_3 (η -фаза) и FeSi_2 (ξ -фаза – лебоит), которые имеют две аллотропические модификации – высоко- и низкотемпературную. При охлаждении закристаллизовавшегося сплава в метастабильном лебоите протекают начальные стадии эвтектоидного превращения, т. е. происходит образование зон Гинье-Престона, а возникающие упругие напряжения приводят к растрескиванию структурных составляющих. Этот процесс также связан с наличием неустойчивых избыточных фаз слитка при нахождении его во влажной атмосфере.

Отмечено, что даже при стандартном содержании фосфора (0,03 – 0,04 %) ферросилиций с 49 – 51 % Si подвержен рассыпанию. При формировании избыточных фаз в структуре 75 %-ного ферросилиция (ФС75), инициирующих рассыпание слитков с выделением ядовитых газов PH_3 и AsH_3 , в основном принимают участие три элемента – кальций, алюминий и фосфор. Кремний и железо в составе этих фаз стабилизируют их устойчивость и снижают склонность слитков к рассыпанию во влажной атмосфере. При наличии в расплаве даже небольшого количества мышьяка он концентрируется в фазах с кальцием, алюминием и фосфором.

Согласно данным работ [1; 5], рассыпание ферросилиция связано с рядом факторов: эвтектоидным превращением лебоита; ликвацией кремния с образованием большого количества объединенного кремнием расплава; повышенным содержанием в сплаве примесных элементов (Al, Ca, Ti, As, P, S, C), склонных к образованию фосфидов, которые активно взаимодействуют с влагой воздуха.

При изучении методом электронной микроскопии образцов рассыпающегося ферросилиция по границам трещин в сплаве обнаружен алюминий, который значительно ликвирует, в том числе в виде фосфида AlP . Это приводит в слитках сплава ФС65 к образованию в структуре областей, склонных к рассыпанию. Помимо значительного количества фосфидов алюминия в рассыпающемся сплаве выявлены фосфиды титана и арсениды магния, которые также могут являться источниками трещинообразования.

В ходе анализа структуры ферросплавов установлены причины рассыпания ФС65: пониженное содержание кремния (<65 %); повышенное содержание

алюминия ($>1\%$), в том числе в виде фосфидов; развитие ликваций, связанное с условиями разливки и кристаллизации. На основе этих данных создаются предпосылки для образования структурно нестабильного лебонита и для локализации в отдельных частях слитка примесей – фосфидов, которые ответственны за рассыпание ФС65 при взаимодействии с влагой воздуха.

По мнению авторов работы [5], мерами борьбы с дезинтеграцией ферросилиция являются быстрая кристаллизация сплава, способствующая предотвращению ликвации кремния и других компонентов сплава; снижение в сплаве долей фосфора, кальция и алюминия; стабилизация ферросилиция вводом в расплав некоторых элементов, например, бора.

Известен случай [7], когда из-за рассыпания не получил должного применения новый эффективный сплав (АМС), содержащий следующие компоненты, мас. %: 60 – 65 Mn; 25 – 30 Si; 5 – 8 Al. Производство этого сплава отличалось высокой технико-экономической эффективностью, а применение при раскислении стали позволяло повышать ее при значительном снижении расхода ферросплавов. Однако данный сплав был подвержен значительному рассыпанию при хранении на воздухе с выделением взрывоопасных газов, содержащих PH_3 . В ходе изучения структуры сплава было установлено, что причиной его рассыпания является взаимодействие фосфидов и карбидов с влагой воздуха. Авторами работы [7] также сообщается, что причинами рассыпания АМС могут быть: взаимодействие карбида алюминия с водой и образование гидроксида алюминия и металла; полиморфные превращения в фазе $\text{Mn}_4\text{Si}_2\text{Al}_3$ и твердом растворе кремния с Mn и Al, которые инициируют рост микротрещин, приводящих к разрушению сплава.

Другой отрицательной стороной характеристики ферросплавов является их плохая дробимость, которая оказывает влияние на износ дробильного оборудования и усложнение разливки.

Авторами работы [8] было изучено влияние структуры и фазового состава силикокальция СК15 (15 % Ca, 20 % Fe, 1 % Al, 0,2 % C, остальное Si) на его дробимость. Основными фазами данного сплава являются FeSi_2 и CaSi , соотношение которых находится в прямой зависимости от содержания кальция в сплаве (10 – 30 мас. %). Было установлено, что примесные элементы образуют в силикокальции ряд структурно свободных фаз в виде мелких выделений CaAl_2Si_2 , $\text{Ba}(\text{Si}, \text{Al})_4$, Ca_2MgSi_3 и др. Наличие в сплаве СК15 большого количества мелких округлых кристаллов типа FeSi_2 измельчает структуру сплава и делает его труднодробимым. Для улучшения его дробимости предложено замедление скорости кристаллизации с целью получения крупнозернистой структуры и снижение содержания железа. Добавки хрома, марганца, никеля и меди приводят к образованию дисилицидов этих элементов и видоизменяют фазы CaSi_2 , что оказывает влияние

на свойства силикокальция, в частности, улучшает его пожаровзрывобезопасность.

Разработаны подходы к моделированию фазового состава ферросплавов. А.А. Акбердиным и др. [9] предложен термодинамически-диаграммный метод оценки фазового состава ферросплавов, который заключается в построении тройных или четверных фазовых диаграмм с позиции геометрических закономерностей диаграмм состояния. На их основе формулируются математические закономерности, показывающие наиболее вероятный фазовый состав сплавов.

Другим методом является прогнозирование фазового состава ферросплавов с помощью анализа структурно-химического состояния конденсированных фаз полигональной диаграммы состояния (ПДС), предложенный Б.Ф. Беловым и др. [10]. Он основан на геометрическом разделении концентрационного треугольника полевыми (ребро–ребро) или лучевыми (вершина–ребро) линиями. Точки их пересечения являются продуктами химических реакций, т. е. фазами тройной системы.

Изучением влияния структуры и фазового состава ферросплавов на свойства обрабатываемого ими металла начали заниматься только в конце прошлого века. В работах И.Г. Бродовой и др. [11 – 13] установлено, что структура лигатурных сплавов (размеры и дефектность строения кристаллов интерметаллидов Al_3Zr) оказывает влияние на эффективность легирования и модифицирования алюминиевых сплавов цирконием.

Получением и применением закаленных микрокристаллических кремнистых ферросплавов с щелочноземельными металлами и Mg, их влиянием на свойства чугуна занимались И.В. Рябчиков и его коллеги [14 – 16].

В работе [14] проведено сравнение эффективности применения при обработке чугуна магнийсодержащего модификатора (48 % Si; 5 – 6 % Mg; 2 % Ca; 6 % РЗМ; остальное Fe) двух видов: быстроохлажденного между двумя вращающимися медными валками и разлитого в слитки.

Быстроохлажденный или чипсовый модификатор по структуре значительно отличался от слитка. Его структурные составляющие были в 10 – 100 раз меньше, при этом химически активные элементы в объеме слитка распределены более равномерно. При обработке чугуна быстроохлажденными модификаторами было отмечено снижение глубины отбела с 7 до 4 мм. Кроме этого, расход лигатуры-модификатора снизился на 25 – 30 % при одинаковой эффективности модифицирования. Быстроохлажденные модификаторы легко измельчались, при этом достигался более высокий выход годных фракций, а также они имели меньшую склонность к переизмельчению, чем обычный модификатор.

Сравнительная оценка морфологии, приведенная в работе [14], показала, что для обоих видов модификатора основными фазами являются: FeSi_2 ; сво-

бодный кремний; магнийсодержащие фазы (Mg_2Si , $CaMgSi_x$) и небольшое количество (менее 0,1 %) рентгеноаморфного $SiMgO$ (по данным РСМА и рентгенофазового анализа). Отличие фазового состава чипсовых модификаторов от слиточных по данным рентгенофазового анализа не отмечено. Металлографическими методами четких границ для разделения магнийсодержащих фаз получить не удалось. Замечено отличие по доле, занятой различными фазами: количество фазы $FeSi_2$ в слитке в среднем на 4 % больше, чем в чипсах; количество свободного кремния в слитках на 7 % больше; кремниевая магнийсодержащая фаза в чипсах превышает содержание в слитках в среднем на 12,7 %. Таким образом, фаза, содержащая элементы, обеспечивающие эффект модифицирования, занимает большую площадь в образце чипсового модификатора по сравнению со слиточным. Кроме того, модификаторы отличаются размерами пластин фазы $FeSi_2$. Так толщина пластин дисилицида железа в слитках в пять раз больше, чем толщина магнийсодержащей фазы. Для чипсовых модификаторов размеры этих фаз имеют близкие значения. По мнению авторов, это обеспечивает более равномерное распределение элементов-модификаторов по сечению образца, более быстрое их растворение и лучшее усвоение при модифицировании чипсами.

Дальнейшее развитие исследований по влиянию микроструктуры ферросплавов на свойства обрабатываемого металла приводилось в работах А.Г. Панова, Д.А. Болдырева, Э.С. Закирова и др. [17 – 19].

Авторы работ [17; 19] объясняют влияние структуры модификатора на свойства чугуна протеканием процессов первичной кристаллизации, изменяющей морфологию, количество графита и матрицы в структуре обрабатываемого металла.

Перешедшие в чугуновый расплав из модификатора структуры $FeSi$ и $\alpha-FeSi_2$ взаимодействуют с элементами структуры расплава, имеющими ближний порядок цементита. В результате этого перераспределяются химические связи между атомами Fe , Si и C , образуются новые обедненные углеродом структуры $Fe-C-Si$, являющиеся при последующем охлаждении расплава предзародышами и зародышами феррита и аустенита. Поэтому в чугунах, обработанных крупнокристаллическими модификаторами, активнее протекает первичная кристаллизация графита, аустенита и феррита, а в чугунах, обработанных мелкокристаллическими модификаторами, первичная кристаллизация графита, аустенита и феррита подавляется и кристаллизуются цементит и ледебурит.

Наследуемые чугуновым расплавом от модификатора структуры модификаторов Mg_2Si участвуют в формировании разупорядоченных областей чугунового расплава, их размеры влияют на интенсивность удаления магния и неметаллических включений из расплава. Это

влияет на количественные характеристики и морфологию графита, а измельчение магнийсодержащих фаз приводит к повышению сфероидизирующего и графитизирующего эффектов.

Кроме структуры и фазового состава ферросплава, на качество обрабатываемого им металла оказывают влияние содержащиеся в нем неметаллические включения (окисидные, сульфидные и др.) [20 – 25].

Исследователями установлено [20 – 22], что ферросилиций содержит некоторое количество SiO_2 , который при легировании переходит в сталь и дополнительно загрязняет ее.

Авторами работы [24] изучены неметаллические включения ферротитана и их поведение при легировании стали. Данный ферросплав содержит крупные нерегулярные включения, состоящие в основном из CaO и SiO_2 , которые при попадании в обрабатываемый металл трансформируются в сферические включения, содержащие TiO_2 , Al_2O_3 и CaO .

В работе [25] проведено исследование влияния включений феррониобия на ранние этапы процесса его растворения во время микролегирования стали. В ходе работы был сформулирован механизм появления в стали включений $Al-O$ и $Al-Ti-Nb-O$. По мнению авторов, включения $Ti-O$ трансформируются в гетерогенные включения с ядром $Ti-O$, покрытым внешним слоем $Nb-Ti-O$.

Выводы

Приведенный обзор показал необходимость учета строения ферросплавов, возможности изменения свойств как самого сплава, так и обрабатываемого им металла путем преобразования структуры и фазового состава ферросплава.

В связи с этим следует продолжать исследования в направлениях воздействия термовременных условий охлаждения на изменение структуры фаз ферросплавов и расширения видов изучаемых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Жучков В.И., Заякин О.В., Михайлова Л.Ю. Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург: ООО Универсальная типография «Альфа-Принт»; 2021:272.
2. Гасик Л.Н., Игнатьев В.С., Гасик М.И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. Киев: Техника; 1975:52.
3. Вертий И.Г., Рождественская Т.А., Михайлов Г.Г., Васильев В.И. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры. Атлас микроструктур. Челябинск: Металл; 1994:112.
4. Исаков А.Д., Воронин Б.В. Ферросплавы, модификаторы, лигатуры: Справочник. Т. 1. Челябинск: Цицеро; 2009:259.
5. Захаров Р.Г., Петрова С.А., Жданов А.В., Жучков В.И. Изучение влияния структуры ферросилиция на его распыляемость. *Металлы*. 2014;(1):8–13.

- Zakharov R.G., Petrova S.A., Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I. Effect of the structure of ferrosilicon on its desintegration. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014;2014(1):3–16. <https://doi.org/10.1134/S0036029514010145>
6. Жучков В.И., Гасик М.И., Шешуков О.Ю. Структура и физико-химические характеристики ферросплавов. *Электromеталлургия*. 2006;(6):39–44.
- Zhuchkov V.I., Gasik M.I., Sheshukov O.Yu. Structure and physicochemical characteristics of ferroalloys. *Electrometallurgiya*. 2006;(6):39–44. (In Russ.).
7. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. Москва: Металлургия; 1988:784.
8. Поволоцкий В.Д., Комисарова Т.А., Чувашин И.И. Структура и фазовый состав силикокальция: Сборник научных трудов «Повышение эффективности и качества ферросплавов». Москва: Металлургия; 1986:96–100.
9. Хурметбек Ж., Джексембаев Д.М., Акбердин А.А. Математическая модель диаграммы фазового состава системы Fe–Ti–Al. *Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева*. 2016;(4):118–122.
- Khurmetbek Zh., Dzhaksembaev D.M., Akberdin A.A. Mathematical model of phase composition diagram of the Fe–Ti–Al system. *Vestnik of D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University*. 2016;(4):118–122. (In Russ.).
10. Белов Б.Ф., Бабанин А.Я., Бакин И.В. и др. Классификация сплавов системы железо – кремний – углерод. *Сталь*. 2019;(6):16–19.
- Belov B.F., Babanin A.Ya., Bakin I.V., etc. Classification of alloys in the iron-silicon-carbon system. *Stal'*. 2019;(6):16–19. (In Russ.).
11. Бродова И.Г., Поленц И.В., Попель П.С. Роль структуры литейных сплавов при модифицировании алюминиевых сплавов цирконием. *Физика металлов и металловедение*. 1993;76(5):123–131.
- Brodova I.G., Polents I.V., Popel' P.S. The role of master alloy structure in zirconium modification of aluminum alloys. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1993;76(5):123–131. (In Russ.).
12. Бродова И.Г., Башликов Д.В., Полентс И.В. Влияние времени melt treatment на структуру и свойства быстро затвердевших алюминиевых сплавов с переходными металлами. *Materials Science Forum*. 1998;269–272:589–594. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.269-272.589>
13. Бродова И.Г., Полентс И.В., Башликов Д.В., Попель П.С., Чикова О.А. Формирование механизмов ультрадисперсных фаз в быстро затвердевших алюминиевых сплавах. *Nanostructured Materials*. 1995;6(1–4):477–479. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00100-X)
14. Рябчиков И.В., Соловьев Н.М. Кремнистые ферросплавы с мелкокристаллической структурой. *Научные труды «Производство стали и ферросплавов. Теория и практика»*. НИИМ: Челябинск; 1998:175–182.
15. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов. *Сталь*. 2007;(6):18–23.
- Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kornienko A.E. On the quality characteristics of modifiers. *Stal'*. 2007;(6):18–23. (In Russ.).
16. Вязникова Е.А., Смирнова В.Г., Шешуков О.Ю., Жучков В.И., Заякин О.В., Рябчиков И.В. Влияние скорости охлаждения на структуру и фазовый состав магниесодержащих модификаторов. *Сталь*. 2008;(8):66.
- Vyaznikova E.A., Smirnova V.G., Sheshukov O.Yu., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Ryabchikov I.V. Influence of cooling rate on the structure and phase composition of magnesium-containing modifiers. *Stal'*. 2008;(8):66. (In Russ.).
17. Панов А.Г. Влияние микроструктуры литых Fe–Mg–Ni лигатур на кристаллизацию и микроструктуру модифицированного высокопрочного чугуна. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2010;53(11):55–60.
- Panov A.G. Effect of the microstructure of cast Fe–Mg–Ni master alloys on crystallization and microstructure of modified high-strength cast iron. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010;53(11):55–60. (In Russ.).
18. Болдырев Д.А., Попова Л.И., Давыдов С.В. Фазовый электронно-микроскопический анализ и рентгено-спектральный микроанализ структуры ЧВГ-модификаторов. *Сталь*. 2018;(4):42–45.
- Boldyrev D.A., Popova L.I., Davydov S.V. Phase electron microscopy and X-ray microanalysis of the structure of CGI modifiers. *Stal'*. 2018;(4):42–45. (In Russ.).
19. Закиров Э.С. Повышение стабильности структуры и свойств ответственных деталей машиностроения из чугуна с шаровидными и вермикулярным графитом: Автореферат диссертации... кандидата технических наук. Казань; 2023:24.
20. Wang Y., Karasev A., Park J.H., Jönsson P.G. Non-metallic inclusions in different ferroalloys and their effect on the steel quality: A review. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2021;52:2892–2925. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02259-7>
21. Michelić S.K., Bernhard C. Significance of nonmetallic inclusions for the clogging phenomenon in continuous casting of steel – A review. *Steel Research International*. 2022;93(7):2200086. <https://doi.org/10.1002/srin.202200086>
22. Pindar S., Pande M.M. Investigation of inclusion characteristics in ferrosilicon killed high silicon steels. *Steel Research International*. 2024;95(9):2400331. <https://doi.org/10.1002/srin.202400331>
23. Wang J., Song Sh., Ke X., Nyembwe A., Xue Zh. Characterization of LC/HC-FeMn alloys and their melting mechanism in the molten iron. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:7740–7747. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.211>
24. Kellner H.E.O., Karasev A.V., Memarpour A., Jönsson P.G. Evolution of non-metallic inclusions from FeTi70R alloys during alloying of Fe–40Ni–20Cr steels. *Steel Research International*. 2016;87(11):1461–1468. <https://doi.org/10.1002/srin.201500428>
25. Wang Y., Karasev A., Park J.H., Jönsson P.G. Interfacial reactions and inclusion formations at an early stage of FeNb alloy additions to molten iron. *ISIJ International*. 2021;61(1):209–218. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-353>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Илья Николаевич Кель, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-6411-6932

E-mail: dunnington@mail.ru

Владимир Иванович Жучков, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-8621-7467

E-mail: ntm2000@mail.ru

Олег Вадимович Заякин, член-корреспондент РАН, д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0009-0009-9831-1993

E-mail: zferro@mail.ru

Ilya N. Kel', Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-6411-6932

E-mail: dunnington@mail.ru

Vladimir I. Zhuchkov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-8621-7467

E-mail: ntm2000@mail.ru

Oleg V. Zayakin, Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0009-0009-9831-1993

E-mail: zferro@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

И. Н. Кель – поиск и обобщение литературных данных, написание текста.

В. И. Жучков – обсуждение и анализ полученных данных, редактирование текста.

О. В. Заякин – анализ данных, редактирование текста.

I. N. Kel' – search and generalization of literary data, writing the text.

V. I. Zhuchkov – discussion and analysis of the obtained data, editing the text.

O. V. Zayakin – analysis of the obtained data, editing the text.

Поступила в редакцию 15.05.2025

После доработки 16.06.2025

Принята к публикации 17.06.2025

Received 15.05.2025

Revised 16.06.2025

Accepted 17.06.2025



УДК 620.186:621.791.722

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-482-487



Оригинальная статья

Original article

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА VT23 ОТ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Д. Э. Сафарова[✉], К. О. Базалеева, Ю. Ю. Понкратова, А. В. Алексеев

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы (Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6)

[✉] safarova_de@pfur.ru

Аннотация. В данном исследовании проведен анализ влияния мощности лазера и скорости его перемещения на структурно-фазовое состояние и свойства сложнолегированного титанового сплава VT23, полученного методом прямого лазерного выращивания. Титановый сплав VT23 обладает уникальным сочетанием прочности, коррозионной стойкости и биосовместимости, что делает его востребованным в аэрокосмической и медицинской отраслях. Однако традиционные методы производства (литье, штамповка) часто не обеспечивают необходимой точности и качества сложных деталей. В данной работе методами рентгенофазового анализа и оптической металлографии установлено, что выращенные образцы состоят из α - и β -фаз (~20 % β -фазы) с характерной структурой «корзиночного плетения». В макроструктуре полученных образцов зафиксированы полосы термического воздействия и межслоевые границы, образование которых связано с особенностями процесса кристаллизации при прямом лазерном выращивании. Результаты оптической металлографии показали, что микроструктура выращенного материала сочетает в себе крупные столбчатые кристаллы в местах перекрытия двух соседних слоев, а также мелкие равноосные зерна. Несмотря на такое распределение структурных составляющих микротвердость (~488 HV_{0.2}) остается однородной по всему объему напечатанных образцов как в направлении сканирования лазера, так и в направлении выращивания образца. Результаты подтверждают, что прямое лазерное выращивание позволяет получать заготовки из титанового сплава VT23 с контролируемой микроструктурой. Оптимизация параметров процесса прямого лазерного выращивания минимизирует вероятность образования дефектов и обеспечивает стабильные механические свойства, что открывает перспективы для применения технологии в производстве ответственных деталей.

Ключевые слова: аддитивные технологии, прямое лазерное выращивание, титановые сплавы, сложные сплавы, микроструктура, фазовый состав, механические свойства

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта НИР № 202514-0-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН.

Для цитирования: Сафарова Д.Э., Базалеева К.О., Понкратова Ю.Ю., Алексеев А.В. Зависимость структуры и свойств сплава VT23 от параметров лазерного выращивания. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):482–487.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-482-487>

DEPENDENCE OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF VT23 ALLOY ON LASER DEPOSITION PARAMETERS

D. E. Safarova[✉], K. O. Bazaleeva, Yu. Yu. Ponkratova, A. V. Alekseev

Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba (6 Miklukho-Maklaya Str., Moscow 117198, Russian Federation)

[✉] safarova_de@pfur.ru

Abstract. The study analyzes the effect of laser power and velocity on the structural phase state and properties of complex-alloyed titanium alloy VT23 (Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe) obtained by direct laser deposition. VT23 titanium alloy has a unique combination of strength, corrosion resistance, and biocompatibility, which makes it in demand in the aerospace and medical industries. However, traditional manufacturing methods (casting, stamping) often fail to provide the required accuracy and quality of complex parts. In this work, X-ray phase analysis and optical metallography revealed that the deposited samples consist of α - and β -phases (~20 % β -phase) with a typical “basket weave” structure. In macrostructure of the obtained samples, thermal bands and interlayer boundaries were recorded, the formation of which is associated with the peculiarities of crystallization process during direct laser deposition. The results of optical metallography showed that microstructure of the deposited material combines large columnar crystals in the overlap areas of two adjacent layers, as well as small equiaxed grains. Despite this distribution of structural components, the microhardness (~488 HV_{0.2}) remains homogeneous throughout the deposited samples in both the laser scanning and sample deposition directions. The results confirm that direct laser deposition can be used to produce VT23 titanium alloy parts with a controlled microstructure. Optimization of the process parameters of direct laser deposition minimizes the probability of defect formation and provides stable mechanical properties, which opens prospects for application of the technology in the production of critical parts.

Keywords: additive technologies, direct laser deposition, titanium alloys, complex alloys, microstructure, phase composition, mechanical properties

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the research project No. 202514-0-000 of the Scientific Project Grant Support System of the Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba.

For citation: Safarova D.E., Bazaleeva K.O., Ponkratova Yu.Yu., Alekseev A.V. Dependence of structure and properties of VT23 alloy on laser deposition parameters. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):482–487. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-482-487>

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы широко известны благодаря исключительному сочетанию высокого соотношения прочности и веса, отличной коррозионной стойкости и биосовместимости, что делает их незаменимыми в аэрокосмической, биомедицинской и высокопроизводительной технике [1 – 6]. Среди них сплав VT23 особенно ценится за его превосходную термическую стабильность, сопротивление ползучести и свариваемость, что очень важно для аэрокосмических компонентов, таких как конструкции планера, детали двигателей и корпуса ракет [2 – 3]. Кроме того, биосовместимость и механическая совместимость с человеческой костью стимулировали его использование в медицинских имплантатах, включая ортопедические и стоматологические протезы [4 – 6]. Однако традиционные методы производства, такие как литье и ковка, часто не справляются с высокой реакционной способностью, низкой теплопроводностью и значительным сопротивлением деформации титановых сплавов, что приводит к проблемам в производстве сложных геометрических форм без дефектов [4].

Аддитивное производство (АП) стало преобразующим подходом к преодолению этих ограничений, при этом прямое лазерное выращивание (ПЛВ) выделяется как особенно перспективная технология. Прямое лазерное выращивание, процесс направленного энергетического осаждения (DED), обладает беспрецедентными преимуществами, включая изготовление практически сетчатых форм, минимальные отходы материала и возможность получения сложных геометрических форм, которые трудно или невозможно достичь традиционными методами. В отличие от технологий порошкового наплавления, таких как селективное лазерное плавление (SLM), прямое лазерное выращивание позволяет изготавливать крупномасштабные детали, легировать их на месте и осуществлять гибридное производство (например, ремонт и нанесение покрытий на существующие детали). Однако уникальные термические циклы и быстрое затвердевание, присущие прямому лазерному выращиванию, могут приводить к микроструктурной неоднородности, остаточным напряжениям и анизотропным механическим свойствам, которые необходимо тщательно контролировать для обеспечения оптимальных характеристик [4 – 10].

Критической проблемой при прямом лазерном выращивании титановых сплавов является образование

крупных столбчатых зерен и сильных кристаллографических текстур вдоль направления выращивания, что может негативно сказаться на пластичности и усталостной прочности [4 – 15]. Кроме того, из-за неправильного выбора параметров могут возникнуть дефекты, вызванные процессом, такие как пористость, нерасплавленные частицы и термическое растрескивание. Недавние исследования аналогичных титановых сплавов (например, Ti-6Al-4V и TA15), изготовленных методом прямого лазерного выращивания, показали, что мощность лазера, скорость сканирования, расстояние между единичными треками и толщина слоя существенно влияют на динамику расплава, поведение при кристаллизации и фазовые превращения [4 – 7; 9 – 10]. Например, чрезмерная энергия может привести к образованию пористости, а недостаточная энергия – к несплавлениям. Кроме того, высокие скорости охлаждения при прямом лазерном выращивании часто способствуют образованию игольчатого α' -мартенсита, который повышает прочность, но снижает пластичность по сравнению с обычными $\alpha + \beta$ -микроструктурами [4 – 7].

Учитывая эти проблемы, основной целью данного исследования является систематическое изучение влияния параметров процесса прямого лазерного выращивания, включая мощность лазера, скорость сканирования и расстояние между единичными треками на микроструктурную эволюцию, фазовый состав и механические свойства сплава VT23. Коррелируя взаимосвязь между процессом, структурой и свойствами, эта работа направлена на установление оптимизированных параметров прямого лазерного выращивания, которые минимизируют дефекты, достигая при этом сбалансированного сочетания прочности и пластичности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе проводилось исследование заготовок из сплава VT23, полученного методом прямого лазерного выращивания. Состав сплава приведен в таблице.

Химический состав порошка VT23

Chemical composition of VT23 powder

Массовая доля химических элементов, %									
Ti	Al	V	Mo	Cr	Fe	O	H	N	C
Осн.	4,8	4,5	2,6	1,2	0,4	0,12	0,004	0,018	0,03

Заготовки представляли собой стенки размером 50×90×90 мм и выращивались на подложке из титанового сплава ВТ1-0. Режимы формирования заготовок: мощность лазера 1000 и 1100 Вт; скорость перемещения лазера 1 м/мин; перекрытие между соседними треками 0,7 от ширины трека.

Подбор благоприятных режимов осуществлялся сначала на единичных треках и затем на монослоях.

Оценка качества единичного трека проводилась по следующим критериям:

- коэффициент формы трека $f (f = h/L, \text{ где } h - \text{высота валика над подложкой; } L - \text{ширина единичного трека (рис. 1, а))}$ должен находиться в диапазоне [0,20; 0,33];
- значение коэффициента проплавления d должно быть в диапазоне [0,1; 0,4]

$$d = \frac{S_p}{S_p + S_h},$$

где S_p и S_h площадь валика ниже и выше поверхности подложки соответственно;

- ширина единичного трека L в интервале от 1,7 до 3,0 мм при диаметре лазерного пятна 1,8 мм;
- угол у основания валика $\theta < 90^\circ$ [11 – 17].

Также одним из важных критериев является отсутствие трещин.

Параметры монослоев должны удовлетворять следующим критериям:

- перепад высоты монослоя (h_2/h_1) не превышает 30 % от его максимальной высоты;
- глубина проплавления составляет менее 2/3 от высоты слоя (рис. 1, б) [12; 17].

Для исследования структуры было выбрано два сечения – направление выращивания (XZ) и направление движения лазера (XY) (рис. 2).

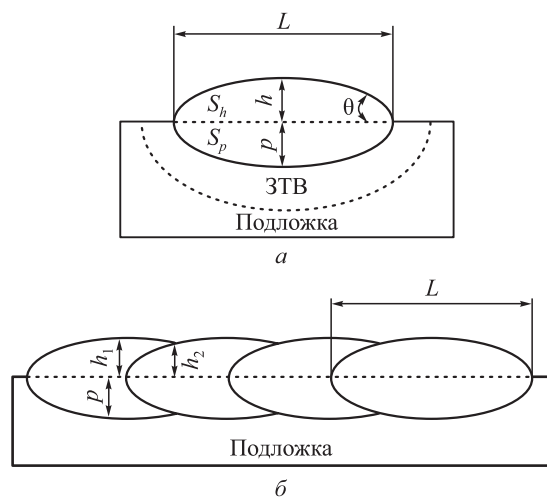


Рис. 1. Схема форм:
а – единичный трек; б – монослой

Fig. 1. Scheme of shapes:
а – single track; б – monolayer

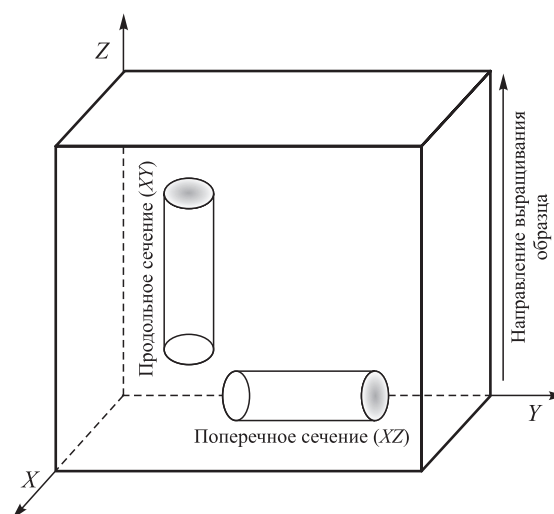


Рис. 2. Схема вырезки образцов

Fig. 2. Sample cutting scheme

Металлографические исследования проводились на микрошлифах, подготовленных по стандартной методике: шлифовка на абразивной бумаге, полировка на алмазных суспензиях (до 1 мкм). Травление для выявления структурных особенностей производилось в 3 мл HF, 15 мл HNO₃, 82 мл H₂O.

Структурные исследования проводились на инвертированном оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличении от 50 до 500 $\times$.

Для исследования фазового состава полученного материала были подготовлены образцы для рентгеноструктурного анализа. Подготовка заключалась в шлифовке и электролитической полировке на установке Struers LectroPol-5 в электролите А2 (78 мл HClO₄, 90 мл дистиллированной воды, 730 мл C₂H₆O, 100 мл C₆H₁₄O₂) в течение 15 мин при напряжении 10 В.

Съемка рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре D8 Advance (Bruker) со схемой фокусировки по Брэггу-Брентано в CuK α -излучении в интервале углов дифракции $2\theta = 30 - 100^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,07^\circ$ и экспозицией в точке 2 с. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, сила тока 35 мА. Использовались счетчик полупроводниковый многоканальный и следующая система щелей: на трубке щель 2 мм; на трубке и на детекторе щели Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. В процессе съемки образцы вращались со скоростью 60 об/мин. Обработка спектров проводилась с помощью программы Diffra.Eva и Diffra.Topas.

Микротвердость материала определялась на микротвердометре Pruftechnik KB50 SR по методу восстановленного отпечатка при нагрузке 200 г (1,9 Н).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный материал имеет характерный состав,

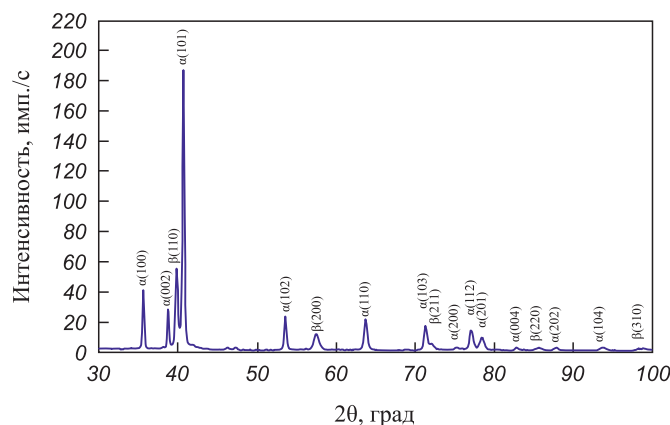


Рис. 3. Дифрактограмма сплава VT23, полученного прямым лазерным выращиванием

Fig. 3. X-ray pattern of VT23 alloy obtained by direct laser deposition

представленный α - и β -фазами с ГПУ и ОЦК кристаллическими решетками соответственно (рис. 3). Поскольку дифракционные пики α' -мартенсита совпадают с пиками α -фазы, то однозначно определить его наличие в структуре по дифрактограмме не представляется возможным. Установлено, что количество β -фазы составляет около 20 %.

Оптическая металлография полученных объемных образцов позволяет судить об отсутствии в них макродефектов. После прямого лазерного выращивания α -фаза наблюдается в виде участков так называемого «корзиночного плетения» и участков сетки вокруг первичных β -зерен. Такие структуры характерны для данного сплава как в закаленном состоянии, так и после выращивания [1 – 3; 8; 18 – 20]. В плоскости сканирования наблюдаются крупные (~100 мкм) равноосные области первичных кристаллов β -фазы.

На рис. 4 показаны два типа полос, которые характеризуются различным травлением. Согласно литературным источникам широкие темные области – это полосы термического воздействия, а узкие линии – межслоевые полосы, показанные на снимках стрелками [18 – 20]. Полосы термического воздействия присутствуют в перекрытии двух слоев, где происходит повторное термическое воздействие во время последовательного выращивания. Такое термическое воздействие приводит к перекристаллизации, что объясняет различие в травимости структурных составляющих. Межслоевые полосы распределены равномерно и представляют собой границы ванн расплава.

Согласно исследованию [19], формирование межслоевых полос зависит от степени легирования титановых сплавов и скорости диффузионных процессов в них.

Следует отметить также морфологию зерен в полученном материале. В первую очередь при осаждении наблюдается неоднородное зарождение зерен, что происходит на частично расплавленных частицах порошка

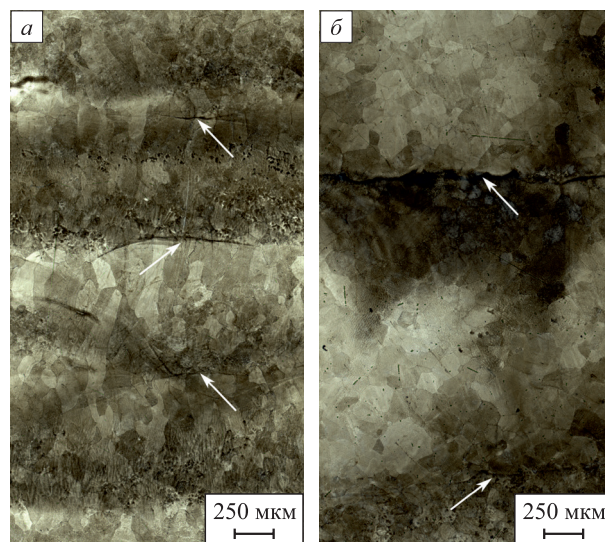


Рис. 4. Микроструктура сплава VT23 после прямого лазерного выращивания:

а – направление сканирования лазера;
б – направление роста образца

Fig. 4. Microstructure of VT23 alloy after direct laser deposition:
а – laser scanning direction; б – sample deposition direction

в ванне расплава. Этот процесс приводит к формированию мелких равноосных зерен. Далее отмечается эпитаксиальный рост, который заключается в том, что от дна ванны расплава растут зерна, которые наследуют структуру предыдущего слоя, тем самым образуя крупные столбчатые зерна. Итоговая морфология зерен определяется конкуренцией между этими механизмами [20].

По результатам структурных исследований выявлена неоднородность размеров структурных составляющих, поскольку материал представлен сочетанием крупных столбчатых и мелких равноосных зерен. Такая неоднородность позволяет авторам предположить, что распределение микротвердости по объему материала также будет носить негетогенный характер. Однако зафиксировано, что микротвердость полученных материалов однородна по всему объему выращенных объектов.

Помимо этого, уровень микротвердости титанового сплава VT23, полученного прямым лазерным выращиванием, незначительно отличается в зависимости от направления выращивания и равен $485 \pm 5 \text{ HV}_{0.2}$ в направлении сканирования лазера (XY) и $490 \pm 20 \text{ HV}_{0.2}$ в направлении роста образца (XZ).

Выводы

Технология прямого лазерного выращивания позволяет формировать бездефектные объекты из титанового сплава VT23.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что выращенный сплав состоит из α - и β -фаз. Разделе-

ние α - и α' -фаз затруднено схожестью их кристаллических решеток.

Структура полученного сплава характеризуется областями различной травимости, что вероятно указывает на прошедший процесс перекристаллизации сплава. Микроструктура материала представлена «корзиночным плетением», которое представляет собой хаотично расположенные частицы α -фазы.

Средний уровень микротвердости полученного материала не изменяется от подложки к верхней части образца и в среднем составляет $488 \pm 10 \text{ HV}_{0.2}$ как в направлении сканирования лазера, так и в направлении роста образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Белов С.П., Брун М.Я., Глазунов С.Г., Колачев Б.А. Металловедение титана и его сплавов. Москва: Металлургия; 1992:352.
- Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов. Москва: Машиностроение; 1979:228.
- Хорев А.И. Теория легирования и термической обработки конструкционных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов высокой и сверхвысокой прочности. *Вестник машиностроения*. 2010;(7):32–39.
Khorev A.I. Theory of alloying and heat treatment of high and ultra-high strength ($\alpha+\beta$)-titanium alloys. *Vestnik mashinostroyeniya*. 2010;(7):32–39. (In Russ.).
- Jiang J., Liang C., Chen Y., Wang Y., Cui H., Xu J., Zhang D.Z. The influence of process parameters on the density, microstructure, and mechanical properties of TA15 titanium alloy fabricated by selective laser melting. *Metals*. 2025;15(3):233. <https://doi.org/10.3390/met15030233>
- Fang Y., Dai G., Guo Y., Sun Z., Liu H., Yuan Q. Effect of laser oscillation on the microstructure and mechanical properties of laser melting deposition titanium alloys. *Acta Metallurgica Sinica*. 2022;59(1):136–146.
<https://doi.org/10.11900/0412.1961.2021.00600>
- Liu Z., He B., Lyu T., Zou Y. A review on additive manufacturing of titanium alloys for aerospace applications: Directed energy deposition and beyond Ti-6Al-4V. *JOM*. 2021;73:1804–1818.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04670-6>
- Zhu Y., Tian X., Li J., Wang H. Microstructure evolution and layer bands of laser melting deposition Ti-6.5 Al-3.5 Mo-1.5 Zr-0.3 Si titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;616:468–474.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.161>
- Гладковский С.В., Веселова В.Е., Пацелов А.М., Хотин В.А. Влияние деформационной стабильности β -фазы в титановом сплаве VT23 на фазовый состав, структуру и механические свойства при растяжении и ударном изгибе. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2019;21(4):26–33.
<https://doi.org/10.15593/2224-9877/2019.4.03>
Gladkovskii S.V., Veselova V.E., Patselov A.M., Khotinov V.A. The influence of deformation stability of β -phase in titanium alloy VT23 on the phase composition, microstructure, and mechanical properties after tension and impact test. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2019;21(4):26–33. (In Russ.).
<https://doi.org/10.15593/2224-9877/2019.4.03>
- Dang L., He X., Tang D., Wu B., Li Y. A fatigue life posterior analysis approach for laser-directed energy deposition Ti-6Al-4V alloy based on pore-induced failures by kernel ridge. *Engineering Fracture Mechanics*. 2023;289:109433.
<https://doi.org/10.1016/j.engfractmech.2023.109433>
- Ravi G.A., Qiu C., Attallah M.M. Microstructural control in a Ti-based alloy by changing laser processing mode and power during direct laser deposition. *Materials Letters*. 2016;179:104–108.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.038>
- ОСТ 1-90013–81. Отраслевой стандарт. Титановые сплавы. Марки. Срок введения с 01.07.1981. Москва: ВИАМ; 1981:7.
- Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Третяков Р.С. Анализ влияния параметров коаксиальной лазерной наплавки на формирование валиков. *Технология машиностроения*. 2011;(11):19–21.
Grigor'yants A.G., Misyurov A.I., Tret'yakov R.S. Analysis of the influence of coaxial laser cladding parameters on bead formation. *Tekhnologiya mashinostroyeniya*. 2011;(11):19–21. (In Russ.).
- Gibson I., Rosen D., Stucker B., Khorasani M. Additive Manufacturing Technologies. Cham, Switzerland: Springer; 2021;675. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7>
- Lewandowski J.J., Seifi M. Metal additive manufacturing: A review of mechanical properties. *Annual Review of Materials Research*. 2016;46:151–186.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032024>
- De Oliveira U., Ocelik V., De Hosson J.T.M. Analysis of coaxial laser cladding processing conditions. *Surface and Coatings Technology*. 2005;197(2–3):127–136.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.029>
- Harooni A., Nasiri A.M., Gerlich A.P., Khajepour A., Khalifa A., King J.M. Processing window development for laser cladding of zirconium on zirconium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2016;230:263–271.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.11.028>
- Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Сафарова Д.Э., Понкратова Ю.Ю., Луговой М.Е., Алексеев А.В., Басков Ф.А. Влияние технологических параметров процесса прямого лазерного выращивания на качество формируемого объекта из титанового сплава VT23. *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2024;26(2):186–198.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2024-26.2-186-198>
Bazaleeva K.O., Tsvetkova E.V., Safarova D.E., Ponkratova Yu.Yu., Lugovoi M.E., Alekseev A.V., Baskov F.A. The influence of technological parameters of the laser engineered net shaping process on the quality of the formed object from titanium alloy VT23. *Obrabotka metallov: tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty*. 2024;26(2):186–198. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2024-26.2-186-198>
- Швецов О.В., Кондратьев С.Ю. Влияние режимов закалки и старения на эксплуатационные свойства сплава VT23. *Глобальная энергия*. 2018;24(2):119–133.
<https://doi.org/10.18721/JEST.240210>

- Shvetsov O.V., Kondrat'ev S.Yu. Effect of quenching and aging modes on the performance properties of the VT23 alloy. *Global'naya energiya*. 2018;24(2):119–133. (In Russ.). <https://doi.org/10.18721/JEST.240210>
19. He B., Li J., Cheng X., Wang H.M. Brittle fracture behavior of a laser additive manufactured near- β titanium alloy after low temperature aging. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;699:229–238. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.050>
20. Wang T., Zhu Y.Y., Zhang S.Q., Tang H.B., Wang H.M. Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;632:505–513. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.256>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Дарья Эйнуллаевна Сафарова, младший научный сотрудник, аспирант кафедры машиностроительных технологий, Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova_de@pfur.ru

Ксения Олеговна Базалева, к.ф.-м.н., заместитель директора центра аддитивных и порубежных технологий, Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
ORCID: 0000-0002-6205-3154
E-mail: bazaleeva-ko@rudn.ru

Юлия Юрьевна Понкратова, научный сотрудник, Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
ORCID: 0009-0000-1094-3529
E-mail: ponkratova_yuyu@rudn.ru

Андрей Васильевич Алексеев, инженер-технолог центра аддитивных и порубежных технологий, Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
ORCID: 0009-0008-7394-6370
E-mail: alexeev-anvs@rudn.ru

Daria E. Safarova, Junior Researcher, Postgraduate of the Chair of Engineering Technology, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova_de@pfur.ru

Kseniya O. Bazaleeva, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Director of Additive and Edge Technologies Centre, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba
ORCID: 0000-0002-6205-3154
E-mail: bazaleeva-ko@rudn.ru

Yuliya Yu. Ponkratova, Research Associate, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba
ORCID: 0009-0000-1094-3529
E-mail: ponkratova_yuyu@rudn.ru

Andrei V. Alekseev, Engineer-Technologist of Additive and Edge Technologies Centre, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba
ORCID: 0009-0008-7394-6370
E-mail: alexeev-anvs@rudn.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Д. Э. Сафарова – постановка задачи, анализ результатов исследований, формулировка выводов.
К. О. Базалева – исследование фазового состава, анализ результатов исследований.
Ю. Ю. Понкратова – комплексное металлографическое исследование.
А. В. Алексеев – формирование исследовательских образцов.

D. E. Safarova – problem statement, analysis of research results, formulation of conclusions.
K. O. Bazaleeva – study of phase composition, analysis of research results.
Yu. Yu. Ponkratova – complex metallographic study.
A. V. Alekseev – formation of research samples.

Поступила в редакцию 11.04.2025
 После доработки 27.04.2025
 Принята к публикации 28.08.2025

Received 11.04.2025
 Revised 27.04.2025
 Accepted 28.08.2025

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВPHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

УДК 669.187.28.539.55

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-488-494



Оригинальная статья

Original article

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ
ПРИ ВЫПЛАВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИА. А. Бабенко, Р. Р. Шартдинов[✉], Д. А. Лобанов,
А. Н. Сметанников, А. Г. Уполовникова, В. С. Гуляков

Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

rr.shartdinov@gmail.com

Аннотация. Традиционно для выплавки нержавеющей стали в процессе аргоноокислородного рафинирования для разжижения шлака и обеспечения нормального течения процессов рафинирования и восстановления оксида хрома применяется плавиковый шпат, отличающийся высокой летучестью при высоких температурах сталеплавильного передела. Образующиеся при этом соединения ядовиты и опасны для окружающей среды. По этой причине в работе рассмотрена замена плавикового шпата оксидом бора, который также способен образовывать легкоплавкие эвтектики с основными компонентами шлака в момент заключительного этапа обработки стали в ходе процесса аргоноокислородного рафинирования – в период десульфурации. Установлено, что несмотря на рост степени полимеризации шлака в результате ввода до 6 % B_2O_3 , за счет способности оксида бора образовывать легкоплавкие соединения рост его содержания благоприятно сказывается на жидкоподвижности шлаков изучаемой системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-2\% Cr_2O_3-3\% Al_2O_3-8\% MgO$ при основности (CaO/SiO_2) 1,0 и 2,5. Содержание 6 % B_2O_3 в шлаке высокой основности 2,5 позволяет достичь благоприятных для удаления серы значений вязкости 0,3 Па·с. В данном случае равновесное содержание серы в металле может достигать 0,003 % согласно термодинамическому моделированию. В результате экспериментальных исследований минимальное содержание серы составило 0,006 %, что приближается к равновесной концентрации. В ходе обработки образцов стали шлаками происходило прямое микролегирование стали бором в количестве 0,002 – 0,003 %. Небольшое количество бора, перешедшего в сталь в процессе прямого микролегирования, согласно литературным данным благоприятно сказывается на пластичности и коррозионной стойкости металлопродукта.

Ключевые слова: аргоноокислородное рафинирование, период десульфурации, вязкость, температура начала кристаллизации, структура, шлак, нержавеющая сталь

Благодарности: Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Для цитирования: Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Лобанов Д.А., Сметанников А.Н., Уполовникова А.Г., Гуляков В.С. Особенности применения борсодержащих шлаков при выплавке нержавеющей стали. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):488–494. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-488-494>

FEATURES OF APPLICATION OF BORON-CONTAINING SLAGS
IN STAINLESS STEEL SMELTINGА. А. Babenko, R. R. Shartdinov[✉], D. A. Lobanov,
A. N. Smetannikov, A. G. Upolovnikova, V. S. Gulyakov

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

rr.shartdinov@gmail.com

Abstract. Traditionally, for stainless steel smelting in the process of argon-oxygen decarburization, fluorspar is used to liquefy the slag and ensure the normal course of the refining and reduction of chromium oxide. Fluorspar is characterized by high volatility at high temperatures of the steel-making process, while the resulting compounds are toxic and hazardous to the environment. For this reason, the paper considers the replacement of fluorspar with boron oxide, which is also capable of forming low-melting eutectics with the main components of slag, at the final stage of steel

processing during the argon-oxygen decarburization process – during the desulfurization period. It was found that, despite an increase in the degree of slag polymerization as a result of the introduction of boron oxide to 6 %, due to its ability to form low-melting compounds, an increase in its content has a beneficial effect on the fluidity of slags of the studied $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-2\% \text{Cr}_2\text{O}_3-3\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$ system at a basicity of CaO/SiO_2 of 1.0 and 2.5. The content of 6 % B_2O_3 in slag with a high basicity of 2.5 makes it possible to achieve viscosity values of 0.3 Pa·s, which are favorable for sulfur removal. In this case, the equilibrium sulfur content in the metal can reach 0.003 % according to the thermodynamic modeling. As a result of the experimental studies, the minimum sulfur content was 0.006 %, which is close to the equilibrium concentration. During the treatment of steel samples with slags, direct steel microalloying with boron in the amount of 0.002 – 0.003 % occurred. A small amount of boron transferred to steel during direct microalloying, according to literary data, has a beneficial effect on the ductility and corrosion resistance of the metal product.

Keywords: argon-oxygen decarburization, desulfurization period, viscosity, crystallization onset temperature, slag, structure, stainless steel

Acknowledgements: The work was carried out according to the state assignment for Vatin Institute of Metallurgy, UB RAS using the equipment of the Collaborative Usage Center “Composition of Compounds” of the Institute of High Temperature Electrochemistry of UB RAS.

For citation: Babenko A.A., Shartdinov R.R., Lobanov D.A., Smetannikov A.N., Upolovnikova A.G., Gulyakov V.S. Features of application of boron-containing slags in stainless steel smelting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):488–494.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-488-494>

ВВЕДЕНИЕ

На текущий момент при выплавке низкоуглеродистой нержавеющей стали широко применяется процесс аргоноокислородного рафинирования (АКР-процесс) [1; 2], который проходит в два этапа: окислительный и восстановительный периоды. На первом этапе происходит окисление углерода, на втором – восстановление хрома, который успел окислиться в течение первого периода. При необходимости глубокой десульфурации в конце восстановительного периода скачивают большую часть присутствующего шлака и наводят новый, высокоосновной, с незначительным содержанием оксида хрома [1]. Реакция десульфурации лимитируется массопереносом в шлаке, поэтому шлак традиционно разжижается экологически вредным плавиковым шпатом [1; 3; 4]. В качестве замены плавикового шпата может выступить оксид бора, который также образует легкоплавкие эвтектики с оксидом кальция [5 – 7].

В ходе работы были подготовлены четыре шлака системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-2\% \text{Cr}_2\text{O}_3-3\% \text{Al}_2\text{O}_3-8\% \text{MgO}$, близкие по составу шлакам периода десульфурации, и проведены экспериментальные исследования вязкости, температуры начала кристаллизации и структуры шлаков, а также термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение процесса десульфурации металла под шлаками данной оксидной системы.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследованы физико-химические характеристики четырех шлаков, состав которых представлен в табл. 1. Основность шлаков ($B_{\text{шл}} = \text{CaO}/\text{SiO}_2$) составляла 1,0 и 2,5, содержание оксида бора – 0 и 6 % B_2O_3 .

Синтетические шлаки выплавляли в молибденовых тиглях из предварительно прокаленных в течение 2 – 3 ч при температуре 800 °С (B_2O_3 при температуре 105 °С) и перемешанных оксидов марки ч.д.а. Выплавленные образцы гомогенизированного шлака дробились с целью получения порошка.

Замеры вязкости шлаков проводились электро-вибрационным методом [8] в печи сопротивления по мере постепенного охлаждения расплава, находящегося в молибденовых тиглях в атмосфере аргона. Фиксация температуры производилась вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. Температуру начала кристаллизации шлаков (далее температура кристаллизации) определяли по перелому политерм вязкости в координатах $\ln \eta - 1/T$ [9].

Термодинамическое моделирование фазового состава и равновесного содержания серы выполнено с использованием программного комплекса HSC 6.12 Chemistry [10]. Химический состав четырех образцов шлака представлен в табл. 1. Металл содержал, мас. %: 16,5 Cr, 0,02 C, 0,6 Si, 0,03 S, 1,6 Mn, 8,4 Ni и 0,006 Al. Результаты расчета равновесных концентраций серы в металле ($[S]_{\text{расч}}$) при температуре 1600 °С представлены в табл. 1. Фазы были условно разделены в зависимости от их температуры плавления на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные и представлены в табл. 2.

Экспериментально процесс десульфурации и протекание восстановления бора изучали путем выдержки стали под предварительно переплавленными шлаками 1 – 4 (табл. 1) в магнезиальных тиглях в течение

Таблица 1. Состав экспериментальных шлаков и результаты моделирования десульфурации металла под ними при 1600 °С

Table 1. Composition of experimental slags and results of modeling metal desulfurization with them at 1600 °C

Номер шлака	Состав шлака, мас. %						$B_{\text{шл}}$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	
1	43,50	43,50	3,00	2,00	8,00	0	1,0
2	62,14	24,86	3,00	2,00	8,00	0	2,5
3	57,86	23,14	3,00	2,00	8,00	6,00	2,5
4	40,50	40,50	3,00	2,00	8,00	6,00	1,0

Таблица 2. Фазовый состав исследуемых шлаков при 1600 °С

Table 2. Phase composition of the studied slags at 1600 °C

Фазы	Температура плавления, °С	Номер шлака			
		1	2	3	4
Низкотемпературные фазы, %					
CB	1130	0	0	0,1	3,7
2CB	1280	0	0	5,2	8,4
CM2S	1391	8,4	0,01	0,1	10,9
Итого		8,4	0,01	5,4	23,0
Среднетемпературные фазы, %					
2CM2S	1454	5,1	0,2	0,6	4,2
3CB	1460	0	0	12,6	0,9
3C2S	1460	20,8	5,5	8,1	11,5
CMS	1503	8,6	4,0	6,8	7,9
CS	1540	21,5	2,2	3,6	20,9
CA2S	1553	2,6	0,0001	0,002	4,1
MS	1557	3,6	0,1	0,2	5,1
3CM2S	1575	3,7	4,5	6,8	1,9
2CAS	1593	1,4	0,9	1,6	1,0
CA	1600	0,5	3,6	3,1	0,3
Итого		67,8	21,0	43,4	57,8
Высокотемпературные фазы, %					
S	1710	3,6	0,01	0,04	5,5
A	2040	0,8	0,2	0,4	1,0
2CS	2130	15,6	56,3	39,8	9,6
CCr	2170	0,5	0,003	0,01	0,6
Cr	2435	0,5	0,0001	0,001	0,9
C	2570	0,3	15,5	5,3	0,2
M	2852	1,0	6,4	5,3	1,1
Итого		22,3	78,4	50,8	18,9
Примечание. CB – CaO·B ₂ O ₃ ; 2CB – 2CaO·B ₂ O ₃ ; 3CB – 3CaO·B ₂ O ₃ ; CS – CaO·SiO ₂ ; 2CS – 2CaO·SiO ₂ ; 3C2S – 3CaO·2SiO ₂ ; C – CaO; CMS – CaO·MgO·SiO ₂ ; M – MgO; A – Al ₂ O ₃ ; CA – CaO·Al ₂ O ₃ ; S – SiO ₂ ; MS – MgO·SiO ₂ ; CM2S – CaO·MgO·2SiO ₂ ,					

10 – 60 мин при температуре 1600 °С в атмосфере Ar. Навеска состояла из 80 г металла и 16 г шлака.

Структуру опытных образцов шлака изучали с использованием метода рамановской спектроскопии при помощи рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 с использованием лазера с возбуждающей длиной волны, равной 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты замеров вязкости четырех изучаемых шлаков, представленные на рис. 1, показали высокую эффективность использования оксида бора в качестве

флюса – ввод 6 % B₂O₃ значительно снижает вязкость и температуру начала кристаллизации ($t_{кр}$) при низкой и высокой основности.

Далее, для изучения механизма воздействия оксида бора и характера процессов, протекающих в шлаке с его вводом, при помощи термодинамического моделирования и рамановской спектроскопии были установлены фазовый состав и особенности формируемой структуры исследуемых шлаков.

Результаты показывают, что присутствие оксида бора приводит к образованию значительного количества легкоплавких соединений, таких как различные бораты кальция, и резкому снижению содержания свободного CaO (табл. 2).

С целью оценки влияния ввода оксида бора на структуру шлака были получены рамановские спектры шлаков и проведена деконволюция по методу Гаусса [11] в силикатном интервале 800 – 1200 см⁻¹, что позволило представить степень полимеризации шлаков в виде показателя среднего количества мостикового кислорода BO (рис. 2 и табл. 3):

$$BO = 0 \cdot Q_{Si}^0 + 1 \cdot Q_{Si}^1 + 2 \cdot Q_{Si}^2 + 3 \cdot Q_{Si}^3 + 4 \cdot Q_{Si}^4,$$

где Q_{Si}^n – [SiO₄] с n мостиковым кислородом (O⁰).

На рис. 2 присутствуют пики, соответствующие [SiO₄] вплоть до 3 (O⁰) в диапазоне волновых чисел 850 – 1060 см⁻¹ [12; 13], [CrO₄] при 873 см⁻¹ [14] и Q_{Al}^3 ([AlO₄]) при 780 см⁻¹ [15]. Трехмерные тетраэдры [BO₄] находятся в области волновых чисел 900 – 920 см⁻¹ [16; 17] и сливаются с пиками, относящимися к тетраэдрам [SiO₄].

При вводе оксида бора в низкоосновные шлаки ($B = 1,0$) степень полимеризации ожидаемо возрастает с 0,73 до 1,28 в результате роста доли Q_{Si}^1 , Q_{Si}^2 и образования Q_{Si}^3 за счет структурных единиц Q_{Si}^0 (табл. 3). Оксид бора является сеткообразователем и усложняет

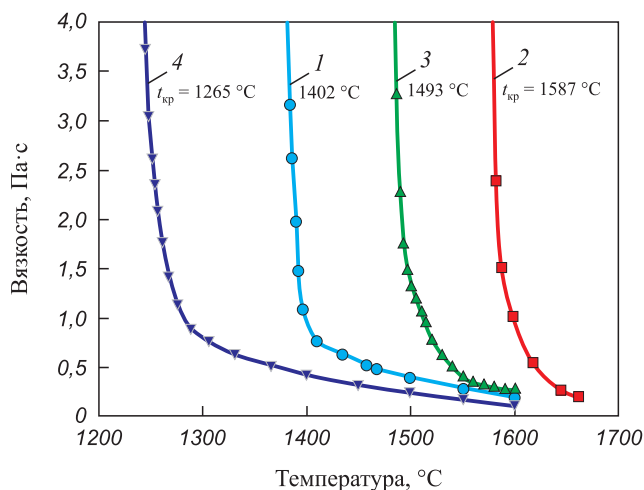


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости шлаков 1 – 4

Fig. 1. Viscosity-temperature dependence of slags 1 – 4

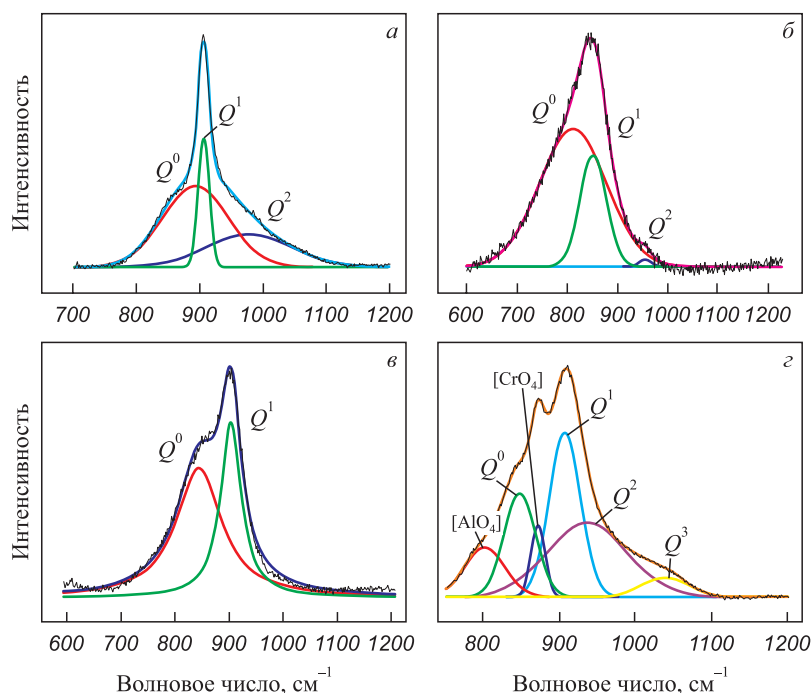


Рис. 2. Деконволюированные спектры образцов шлака 1 – 4

Fig. 2. Deconvoluted spectra of slag samples 1 – 4

структуру шлака, однако на дополнительную полимеризацию указывают проявляющиеся на спектре 4 пики $[CrO_4]$ и Q_{Al}^3 , которые отсутствуют спектре 1.

Повышение основности до 2,5 и, следовательно, рост содержания в шлаке CaO, который является донором свободного кислорода (O^{2-}), неизбежно разрушает образованные силикатные структуры, в результате чего степень полимеризации значительно снижается до 0,26 (шлак 2) и 0,38 (шлак 3) для 0 и 6 % B_2O_3 соответственно. В случае высокой основности и присутствия большого количества (O^{2-}) оксид бора полимеризует шлак в значительно меньшей степени, главным образом за счет роста доли Q_{Si}^1 .

Высокая основность шлаков 2 и 3 ($B_{шл} = 2,5$) также приводит к повышению вязкости, несмотря на упрощение структуры относительно шлаков с более низ-

кой основностью (ВО снижается с 0,73 до 0,26 и с 1,28 до 0,38 для шлаков без оксида бора и с 6 % оксида бора соответственно). Вязкость шлака 3 с 6 % B_2O_3 , несмотря на относительно простую структуру (ВО = 0,38), резко возрастает до 1,3 Па·с при 1500 °С вместе с температурой начала кристаллизации, составляющей 1493 °С. Это можно объяснить гораздо меньшим содержанием легкоплавких фаз (5,4 %) и ростом доли тугоплавких, достигающей 50,8 %, которая в основном представлена $2CaO \cdot SiO_2$ с температурой плавления 2130 °С. Высокоосновной шлак 2, не содержащий оксид бора, является наиболее вязким и тугоплавким в исследуемой системе. Его температура кристаллизации составляет 1587 °С, а вязкость, несмотря на достаточно простую структуру (ВО = 0,26), достигает 0,75 Па·с при 1600 °С, поскольку доля тугоплавких соединений в нем является максимальной и составляет 78,4 %. В основном она представлена $2CaO \cdot SiO_2$ и $CaO_{св}$.

Несмотря на высокую степень полимеризации (ВО = 1,28), шлак 4 с основностью $B_{шл} = 1,0$ и 6 % B_2O_3 , благодаря наибольшему содержанию легкоплавких фаз (23 %) обладает низкой вязкостью, составляющей 0,40 – 0,25 Па·с в диапазоне 1400 – 1500 °С, и температурой кристаллизации, равной 1265 °С.

Шлак 1 с аналогичной основностью, но без оксида бора, обладает гораздо более простой структурой (ВО = 0,73), однако его вязкость выше и составляет 0,9 – 0,4 Па·с в температурном интервале 1400 – 1500 °С. При этом температура кристаллизации возрастает до 1402 °С. Это можно объяснить снижением доли легкоплавких фаз до 8,4 %. Легкоплавкие фазы в отсут-

Таблица 3. Результаты дековолюции и степень полимеризации ВО

Table 3. Decovolution results and polymerization degree BO

Номер шлака	Доля силикатного структурного элемента				ВО
	Q_{Si}^0	Q_{Si}^1	Q_{Si}^2	Q_{Si}^3	
1	0,56	0,15	0,29	0	0,73
2	0,75	0,24	0,01	0	0,26
3	0,62	0,38	0	0	0,38
4	0,22	0,30	0,38	0,06	1,28

ствии боратов кальция представлены исключительно $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ с температурой плавления 1391 °С.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что в рассматриваемых шлаках явно прослеживается влияние баланса между их фазовым составом и структурой на вязкость.

Известно, что наибольшая эффективность десульфурации достигается при высокой основности. Однако эффективность развития процесса десульфурации металла определяется не только химической активностью компонентов оксидной системы, но и скоростью диффузии компонентов в оксидной системе, которая лимитируется вязкостью формируемых шлаков. Поэтому ранее были проведены опыты с выдержкой металла под шлаками с целью подтверждения влияния кинетического фактора [18]. Проведенные эксперименты с обработкой металла борсодержащими шлаками основностью 1,0 и 2,5 и с максимальным содержанием оксида бора (6 %) показали достаточно высокую эффективность десульфурации стали (табл. 4). Согласно термодинамическому моделированию с использованием программного комплекса HSC Chemistry равновесное содержание серы $[\text{S}]_{\text{расч}}$ может достигать 0,002 – 0,003 %. Показатели десульфурации при экспериментальной выдержке металла $[\text{S}]_{\text{эксп}}$ под изучаемыми шлаками приближаются к равновесным и составляют 0,006 и 0,017 % $[\text{S}]$ для шлаков 3 и 4 соответственно. При этом на шлаках с высокой основностью хорошо видно, как низкая вязкость (шлак 3) обеспечивает приближение экспериментального содержания серы в металле к его равновесной концентрации

через 60 мин выдержки металла под шлаком. Этого не наблюдается при выдержке под значительно более вязким шлаком 2, что подтверждает лимитирующую роль диффузионного фактора.

Отмечается умеренное восстановление бора кремнием, содержащимся в металле в количестве 0,3 %. Концентрация бора в металле ($[\text{B}]_{\text{эксп}}$) по окончании выдержки составила 0,002 – 0,003 % (табл. 4). Такое содержание бора в нержавеющей аустенитной стали, согласно литературным источникам, повышает коррозионную стойкость и пластичность [19; 20].

Выводы

Установлено, что ввод до 6 % B_2O_3 в шлак, несмотря на рост степени полимеризации его структуры ВО с 0,73 до 1,28 при низкой основности и с 0,26 до 0,38 при высокой основности, обеспечивает в рассматриваемом диапазоне основности достаточно высокую жидкоподвижность расплава за счет склонности к образованию легкоплавких эвтектик с основными компонентами шлака. Формируемые высокоосновные шлаки с вязкостью 0,3 Па·с, основностью 2,5 и 6,0 % B_2O_3 позволяют провести достаточно глубокую десульфурацию металла, обеспечивая равновесное содержание серы в нем на уровне 0,003 % согласно термодинамическому моделированию. Формируемый шлак при температурах периода десульфурации находится в гомогенной области, обладая температурой начала кристаллизации значительно ниже 1600 °С. Выдержка металла под данными шлаками позволила достичь до 0,006 % S. При этом в процессе обработки в металл переходит до 0,002 – 0,003 % В. Небольшое количество бора, перешедшего в сталь в процессе прямого микролегирования, согласно литературным данным, благоприятно влияет на пластичность и коррозионную стойкость металлопродукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Токовой О.К. Аргоноокислородное рафинирование нержавеющей стали: Монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ; 2015:250.
2. Jalkanen H., Holappa L. Converter steelmaking. In: *Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3. Oxford: Elsevier; 2013:223–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00014-6>
3. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали: в 3-х томах. Т. 3: Внепечная металлургия стали. Москва: Теплотехник; 2010:544.
4. Visuri V.V., Mattila R., Kupari P., Fabritius T. A comparative study on refractory wear associated with fluxes for AOD slags. In: *Proceedings of the 7th Int. Congress on Science and Technology of Steelmaking, June 13–15, 2018, Venice, Italy*. 2018:13–15.
5. Wang H.-m., Li G.-r., Li B., Zhang X.-j., Yan Y.-q. Effect of B_2O_3 on melting temperature of CaO-based ladle refining slag. *ISIJ International*. 2010;17(10):18–22. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60177-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60177-X)

Таблица 4. Содержание серы и бора в металле в зависимости от времени выдержки под шлаком при 1600 °С (исходное содержание серы в металле 0,03 %)

Table 4. Sulfur and boron content in metal depending on time of slag treatment at 1600 °C (initial sulfur content in metal – 0.03 %)

Номер шлака	Выдержка, мин	$[\text{S}]_{\text{эксп}}$, %	$[\text{S}]_{\text{расч}}$, %	$[\text{B}]_{\text{эксп}}$, %	Вязкость, Па·с
1	10	0,015	0,011	–	0,20
	20	0,015			
	30	0,014			
2	10	0,015	0,002	–	0,75
	30	0,010			
	60	0,011			
3	10	0,015	0,003	~0,002	0,30
	20	0,013			
	40	0,008			
	60	0,006			
4	10	0,016	0,014	~0,003	0,20
	20	0,017			
	30	0,017			

6. Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Сычев А.В. Теоретические основы и технология глубокой десульфурации металла и прямого микролегирования стали бором под основными борсодержащими шлаками. *Металлург.* 2019;79(12):23–28.
Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Smetanikov A.N., Sychev A.V. Theoretical bases and technology of steel exhaustive metal desulfurization and direct microalloying with boron beneath basic boron-containing slags. *Metalurgist.* 2020;63(11-12):1259–1265.
<https://doi.org/10.1007/s11015-020-00937-6>
7. Li Q., Yang Sh., Zhang Y., An Zh., Guo Zh.Ch. Effects of MgO, Na₂O, and B₂O₃ on the viscosity and structure of Cr₂O₃-bearing CaO–SiO₂–Al₂O₃ slags. *ISIJ International.* 2017;57(4):689–696.
<https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2016-569>
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., Bogechov V.A. Improvement of the technique of measuring viscosity using a vibration viscometer. *Zavodskaya laboratoriya.* 1985;(9):56–57. (In Russ.).
9. Воскобойников В.Г., Дунаев Н.Е., Михалевич А.Г., Кухтин Т.И., Штенгельмейер С.В. Свойства доменных шлаков: Справочник. Москва: Металлургия; 1975:180.
10. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reactions and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu research OY; 2002:269.
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(7-8): 690–710.
12. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist.* 1984;69(7-8):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. Weckhuysen B.M., Wachs I.F. Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts. Determination of chromium–oxygen bond distances and bond orders. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* 1996;92(11): 1969–1973. <https://doi.org/10.1039/FT9969201969>
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. 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>
17. Kim Y., Morita K. Relationship between molten oxide structure and thermal conductivity in the CaO–SiO₂–B₂O₃ system. *ISIJ International.* 2014;54(9):2077–2083.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2077>
18. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Лобанов Д.А., Сметанников А.Н., Уполовникова А.Г. Физико-химические свойства шлаков системы CaO–SiO₂–B₂O₃–2%Cr₂O₃–3%Al₂O₃–8%MgO. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации.* 2023;79(9):736–744.
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2023-9-736-744>
Babenko A.A., Shartdinov R.R., Lobanov D.A., Smetanikov A.N., Upolovnikova A.G. Physicochemical properties of the CaO–SiO₂–B₂O₃–2%Cr₂O₃–3%Al₂O₃–8%MgO slag system. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information.* 2023;79(9):736–744. (In Russ.).
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2023-9-736-744>
19. Cetin M. Effect of boron added corrosion behavior of cast 304 stainless steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2019;55:1217–1225.
<https://doi.org/10.1134/S2070205119060054>
20. Мошкевич Е.И., Травинин В.И., Кисина Л.Б., Сидоров К.В. Улучшение технологической пластичности стали Х18Н9Т. 2-е изд. Москва: ЦИИНЧМ; 1964:10.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Анатолий Алексеевич Бабенко, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0734-6162

E-mail: babenko251@gmail.com

Руслан Рафикович Шартдинов, к.т.н., научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0003-0852-1161

E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Даниил Андреевич Лобанов, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории проблем техногенных образований, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0009-0007-5659-1208

E-mail: summerdanny@yandex.ru

Anatolii A. Babenko, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0734-6162

E-mail: babenko251@gmail.com

Ruslan R. Shartdinov, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0003-0852-1161

E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Daniil A. Lobanov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Problems of Man-Made Formations, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0009-0007-5659-1208

E-mail: summerdanny@yandex.ru

Артём Николаевич Сметанников, младший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолына Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-9206-0905

E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Алена Геннадьевна Уполовникова, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолына Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-6698-5565

E-mail: upol.ru@mail.ru

Владимир Сергеевич Гуляков, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории стали и ферросплавов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолына Уральского отделения РАН

ORCID: 0009-0009-3030-0171

E-mail: gvs49@mail.ru

Artem N. Smetannikov, Junior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-9206-0905

E-mail: artem.smetannikov.89@mail.ru

Alena G. Upolovnikova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6698-5565

E-mail: upol.ru@mail.ru

Vladimir S. Gulyakov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Steel and Ferroalloys, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0009-0009-3030-0171

E-mail: gvs49@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. А. Бабенко – научное руководство, анализ результатов, написание и редактирование статьи.

Р. Р. Шартдинов – проведение эксперимента, обработка и анализ результатов, написание и редактирование статьи.

Д. А. Лобанов – проведение эксперимента, анализ результатов.

А. Н. Сметанников – проведение эксперимента, анализ результатов.

А. Г. Уполовникова – моделирование, анализ результатов, редактирование статьи.

В. С. Гуляков – анализ результатов, редактирование статьи.

A. A. Babenko – scientific guidance, analysis of results, writing and editing the article.

R. R. Shartdinov – conducting an experiment, processing and analysis of results, writing and editing the article.

D. A. Lobanov – conducting an experiment, analysis of results.

A. N. Smetannikov – conducting an experiment, analysis of results.

A. G. Upolovnikova – modeling, processing and analysis of results, editing the article.

V. S. Gulyakov – analysis of results, editing the article.

Поступила в редакцию 26.05.2025

После доработки 10.06.2025

Принята к публикации 16.06.2025

Received 26.05.2025

Revised 10.06.2025

Accepted 16.06.2025



УДК 669.046.582.2

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-495-505



Оригинальная статья

Original article

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВКИ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО СИДЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ЭЛЕКТРОПЕЧИ

А. С. Вусихис¹, С. Н. Тюшняков¹, К. В. Пикулин¹,
С. Н. Агафонов¹ , Л. И. Леонтьев^{1, 2, 3}

¹ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Президиум РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 32а)

 AgafonovS@yandex.ru

Аннотация. Металлургические предприятия Урала компенсируют дефицит железорудного сырья поставкой материалов из Центральной России, Кольского полуострова и Казахстана. Карбонатные железные руды (сидериты) Бакальского месторождения относятся к бедным рудам и, несмотря на большие запасы (около 1 млрд т), не пользуются широким спросом у металлургов ввиду низкого качества (низкое содержание железа и высокое – магния). Перспективы освоения Бакальского месторождения зависят от наличия новых технологий переработки сидеритов. Существует технология переработки бедных железных руд методом бескоксовой металлургии, включающая восстановительный обжиг во вращающейся печи, измельчение и магнитную сепарацию с получением высокометаллизированного продукта, пригодного для сталеплавильного производства. Лабораторные исследования и промышленные испытания подтвердили ее пригодность для переработки сидеритов. Предложена модернизированная технология переработки сидеритов, в которой операции измельчения и магнитной сепарации исключены, а продукт восстановительного обжига во вращающейся печи в горячем виде загружается в электропечь для проведения разделительной плавки. Процесс осуществляют в присутствии колеманита, содержащего борный ангидрид, для получения жидкого шлака. В ходе плавки часть бора переходит в металлический расплав. Посредством термодинамического моделирования проведена оценка распределения бора между металлом и шлаком в результате разделительной плавки. Показано, что при содержании в шихте 5 и 10 % колеманита в зависимости от доли углерода в металл переходит до 60 % бора. Такой металл может быть использован в качестве лигатуры для получения борсодержащей стали или чугуна. При барботаже металлического расплава кислородом содержание бора может быть снижено до 0,0001 %.

Ключевые слова: сидериты, металлизация, разделительная плавка, колеманит, бор, распределение

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00363, <https://rscf.ru/project/25-29-00363/>.

Для цитирования: Вусихис А.С., Тюшняков С.Н., Пикулин К.В., Агафонов С.Н., Леонтьев Л.И. Распределение бора между металлом и шлаком в процессе плавки металлизованного сидеритового концентрата в электропечи. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):495–505. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-495-505>

BORON DISTRIBUTION BETWEEN METAL AND SLAG DURING MELTING OF METALIZED SIDERITE CONCENTRATE IN ELECTRIC FURNACE

A. S. Vusikhis¹, S. N. Tyushnyakov¹, K. V. Pikulin¹,S. N. Agafonov¹, L. I. Leont'ev^{1, 2, 3}¹ Votolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)² National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)³ Presidium of the Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

✉ AgafonovS@yandex.ru

Abstract. The Ural metallurgical enterprises compensate for the deficit of iron ore raw materials by supplying materials from Central Russia, the Kola Peninsula and Kazakhstan. Carbonate iron ores (siderites) of the Bakalskoye deposit are poor ores and, despite large reserves (about 1 billion tons), are not in great demand among metallurgists due to their low quality (low iron content and high magnesium content). The prospects for developing the Bakalskoye deposit depend on the availability of new technologies for processing siderites. There is a technology for processing poor iron ores using the coke-free metallurgy method, including reducing roasting in a rotary kiln, grinding and magnetic separation to obtain a highly metallized product suitable for steelmaking. Laboratory studies and industrial tests confirmed its suitability for processing siderites. A modernized technology for processing siderites is proposed, in which the operations of grinding and magnetic separation are excluded, and the product of reducing roasting in a rotary kiln is loaded hot into an electric furnace for separating melting. The process is carried out in the presence of colemanite containing boric anhydride to obtain liquid slag. During melting, part of the boron passes into the metal melt. By means of thermodynamic modeling, an assessment of the distribution of boron between the metal and slag as a result of separating melting is carried out. With a content of 5 and 10 % of colemanite in the charge, depending on the proportion of carbon, up to 60 % of boron passes into the metal. Such metal can be used as a ligature for obtaining boron-containing steel or cast iron. When bubbling the metal melt with oxygen, boron content can be reduced to 0.0001 %.

Keywords: siderites, metallization, separation melting, colemanite, boron, distribution

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 25-29-00363, <https://rscf.ru/project/25-29-00363/>.

For citation: Vusikhis A.S., Tyushnyakov S.N., Pikulin K.V., Agafonov S.N., Leont'ev L.I. Boron distribution between metal and slag during melting of metalized siderite concentrate in electric furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):495–505. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-495-505>

ВВЕДЕНИЕ

Запасы карбонатных железных (сидеритовых) руд Бакальского месторождения, расположенного вблизи г. Бакал Челябинской области, составляют около 1 млрд т [1; 2]. Однако дефицит железорудного сырья металлургические предприятия Урала покрывают поставками из Центральной России (Михайловский ГОК, Лебединский ГОК), Кольского полуострова (Костомукшский ГОК) и Казахстана (Соколовско-Сарбайский ГОК) [3; 4]. Бакальские сидериты являются бедными железными рудами с содержанием железа менее 35 % и наличием большой доли оксида магния. Низкое качество руды ограничивает спрос на нее, поэтому добыча сидеритов во много раз меньше, чем позволяют горно-геологические условия. Например, в 2006 г. добыча руды составила 1,7 млн т или менее 3 % от добычи по Уральскому федеральному округу [5]. Единственный реализованный метод переработки Бакальских сидеритов – доменная плавка [1; 2]. Существующие методы обогащения [6; 7] позволяют увеличить в получаемом концентрате содержание железа. Однако весь оксид магния

остается в нем, поэтому такой концентрат можно использовать в доменной плавке только в качестве добавки в шихту и в таком количестве, чтобы содержание оксида магния в конечном шлаке не превышало 20 %. В связи с этим перспективы освоения Бакальского месторождения зависят от наличия новых технологий переработки сидеритов.

С целью расширения области использования сидеритов и повышения эффективности их применения разработана технология пирометаллургического обогащения [2; 8; 9], включающая восстановительный обжиг сидеритов во вращающейся печи твердым восстановителем с последующим выделением высокометаллизированного продукта методом магнитной сепарации. Концентрат содержит менее 5 % пустой породы и в виде брикетов может быть использован как сырье для дуговой электропечи.

Для снижения стоимости процесса за счет исключения операций измельчения, магнитной сепарации, сушки и брикетирования предложено вести плавку не на брикетах, а на кусковом металлизированном концентрате, в горячем виде поступающем в электропечь непосредственно из вращающейся печи [10]. Срав-

нительный анализ процессов показал, что затраты электроэнергии на плавку металлized брикетов, загружаемых в печь при 25 °С, составляют 773 кВт·ч/т металла, а кускового металлized концентрата с температурой 1000 °С – 725 кВт·ч/т металла [11].

Известно, что добавка в шлак борного ангидрида снижает температуру его плавления [12; 13]. Поскольку пустая порода металлized концентрата содержит большое количество оксида магния, для получения жидкоподвижного шлака с низкой температурой плавления в шихту добавляют оксид бора в виде обожженного колеманита. Это позволяет иметь шлак с вязкостью при температуре плавки 1600 °С менее 0,4 Па·с и температурой плавления 1300 – 1500 °С в зависимости от доли колеманита в шихте и соотношения SiO_2/MgO в шлаке [14].

При наличии в сталеплавильном шлаке оксида бора возможен его переход в металл в виде бора [15]. В связи с вышесказанным, целью работы является оценка распределения бора между металлом и шлаком в процессе разделительной плавки металлized концентрата из сидеритовой руды в присутствии колеманита методом термодинамического моделирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Металлургические процессы протекают при высоких температурах и с большой скоростью, поэтому с достаточно высокой вероятностью можно считать, что в процессе плавки сидеритов достигается состояние, близкое к равновесному. В связи с этим для оценки распределения бора между металлом и шлаком использовали метод термодинамического моделирования (ТДМ),

широко используемый для расчета многокомпонентных и многофазных систем при решении теоретических и прикладных задач по совершенствованию металлургических технологий. Моделирование равновесных состояний в системе Fe–Ca–Si–Mg–Al–Mn–C–O вели в программном комплексе ИВТАНТЕРМО. Численные показатели полной энтальпии полученных равновесных составов осуществляли в программном комплексе HSC Chemistry 6.12.

В сидеритовых рудах месторождений Бакальского рудного поля, подвергнутых предварительному гравитационному или рентгенорадиометрическому обогащению [16] с целью удаления сланцев, содержание большинства компонентов незначительно отличается друг от друга. Основное отличие заключается в разности соотношения оксидов кремния и магния [17; 18]. В связи с этим, в качестве исходного материала для исследований взят концентрат следующего состава, мас. %: 33,08 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 38,94 FeO; 2,27 Fe_2O_3 ; 1,41 CaO; 0,66 SiO_2 ; 11,22 MgO; 0,38 Al_2O_3 ; 0,85 Mn, соотношение SiO_2/MgO в котором регулировали добавкой кварца. Конечные составы модельных концентратов приведены в табл. 1.

Массы (m_k) и составы металлized сидеритовых концентратов (МСК) при степени металлизации $\varphi = 95\%$, получаемых из 1 кг исходных концентратов, приведены в табл. 2.

В качестве флюсующей добавки, предназначенной для разжижения шлака, использован прокаленный колеманит [19] состава, мас. %: 8,0 SiO_2 ; 34,0 CaO; 4,0 MgO и 54,0 B_2O_3 . На практике твердый восстановитель (кок-сик) крупностью 3 – 5 мм отделяют от кусков МСК крупностью 10 – 60 мм грохочением. Однако какая-то

Таблица 1. Составы исходных модельных концентратов, используемых ТДМ в составе рабочего тела

Table 1. Compositions of the initial model concentrates used in thermodynamic modeling method as part of the working fluid

Соотношение SiO_2/MgO	Содержание, мас. %								
	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO	п.п.п.
0,75	31,34	38,30	2,23	1,39	8,28	11,04	0,37	1,08	37,31
1,00	30,50	37,28	2,17	1,35	10,74	10,74	0,36	1,05	36,31
1,25	29,70	36,30	2,12	1,31	13,07	10,46	0,35	1,02	35,36

Таблица 2. Массы и составы МСК при степени металлизации 95 %

Table 2. Masses and compositions of MSCs with a metallization degree of 95 %

Соотношение SiO_2/MgO	m_k , кг	Содержание, мас. %							
		$\text{Fe}_{\text{общ}}$	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO
0,75	539,43	58,10	55,19	3,73	2,57	15,35	20,46	0,69	2,00
1,00	551,79	55,27	52,51	3,55	2,45	19,46	19,46	0,66	1,90
1,25	563,51	52,71	50,07	3,39	2,33	23,20	18,56	0,63	1,82

часть восстановителя может поступать в электропечь вместе с ними, поэтому в расчетах принято, что в шихте электропечи содержится углерод.

Таким образом, рабочие тела, в которых производится расчет равновесия фаз, состоят из МСК (табл. 2), колеманита и углерода, взятых в количестве 0, 5 и 10 %, и 0, 2, 4 и 6 % соответственно от массы металлизированного концентрата. Моделирование вели при температуре 1600 °С, давлении 0,1 МПа и условии, что оксидная и металлическая фазы являются идеальными растворами.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты равновесия в системах МСК – углерод показали следующее. При наличии углерода в оксидной фазе происходит уменьшение количества оксидов железа, марганца и кремния (рис. 1) и их переход в металл вместе с остаточным углеродом (рис. 2).

При температуре 1600 °С, соответствующей температуре плавки, металл на основе железа будет находиться в жидком состоянии. Для оценки температур начала кристаллизации полученных в результате расчетов шлаков использованы два метода.

В основе первого метода лежат результаты работы [14], в которой рассмотрено влияние соотношения SiO_2/MgO и доли колеманита в шихте на температуру перехода шлаков из высокотемпературной области их существования в низкотемпературную, близкую к температуре ликвидуса. Зависимость описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$T = 1801,7 - 199,5x - 28,6x^2 - 7,19y + 0,03y^2 - 4,0xy,$$

где x – соотношение SiO_2/MgO , ед.; y – содержание колеманита, мас. %.

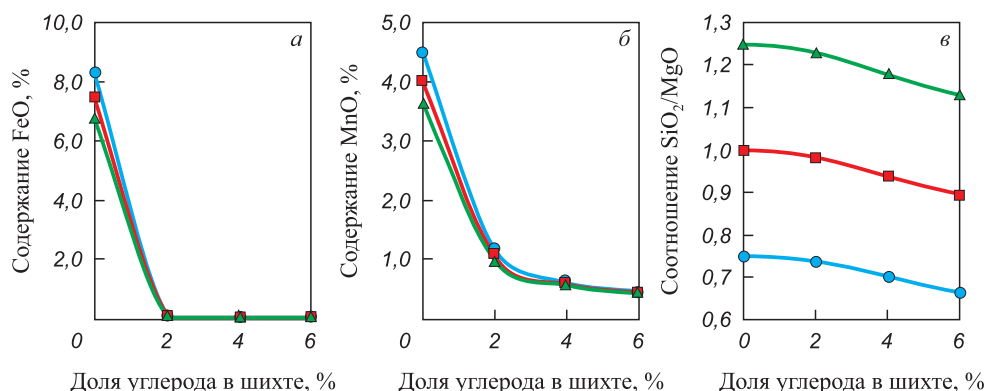


Рис. 1. Зависимость содержания в оксидной фазе FeO (а), MnO (б), соотношения SiO_2/MgO (в) от доли углерода в шихте: ● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 1. Dependence of content of FeO (a), MnO (б), SiO_2/MgO ratio (в) in the oxide phase on carbon proportion in the charge: ● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

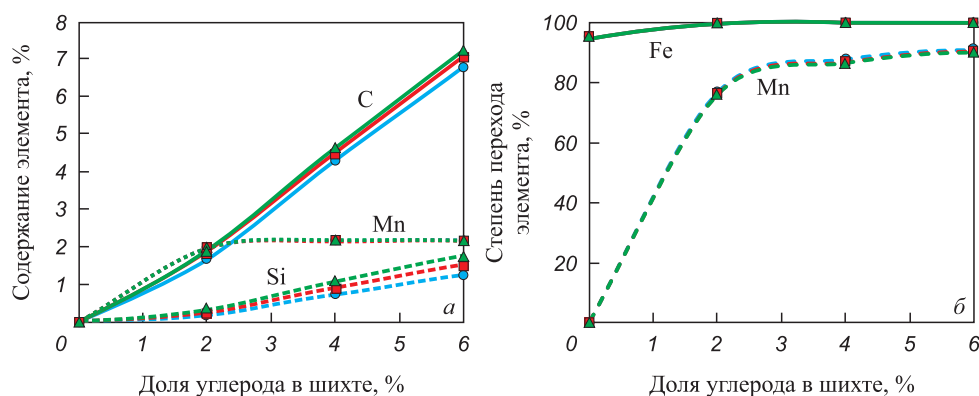


Рис. 2. Зависимость содержания углерода, марганца и кремния в металле (а) и степени металлизации железа и марганца (б) от доли углерода в шихте: ● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 2. Dependence of content of carbon, manganese and silicon in the metal (a) and metallization degree of iron and manganese (б) on carbon proportion in the charge: ● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

Установлено, что при отсутствии колеманита в шихте температура перехода с увеличением соотношения SiO_2/MgO с 0,75 до 1,25 уменьшается с 1640 до 1510 °C.

Аналогичный результат достигнут при расчете вторым методом, описанным в работе [20], согласно которому температуры начала (t_c) и конца плавления (t_l) (солидус и ликвидус) определены по перегибам на кривых полной энтропии и энтальпии, определяющих состояние систем. Данный метод лег в основу расчетов температуры ликвидус для шлаковых систем, рассматриваемых в данной работе.

В качестве исходных выбраны шлаки, составы которых определены в ходе расчета равновесия в системе МСК – углерод. Расчеты показали, что в шлаках при отсутствии углерода и $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 0,75 - 1,25$, t_l находятся в интервале 1450 – 1600 °C (рис. 3). В шлаках, полученных в результате взаимодействия МСК с углеродом, уменьшение доли FeO , как следствие повыше-

ния доли углерода, не приводит к дальнейшему повышению t_l (рис. 4).

Таким образом, расчеты температур начала кристаллизации оксидных фаз, полученных в результате взаимодействия МСК с углеродом, показали, что при 1600 °C, что соответствует температуре в электропечи, они будут находиться в гетерогенном состоянии. Это подтверждает необходимость добавки флюса на основе борного ангидрида для их разжижения, в качестве которого выбран колеманит.

Расчет равновесия в системе МСК – колеманит – углерод показал следующее. Добавка углерода приводит к увеличению доли марганца и кремния в металле и уменьшению содержания оксидов железа, марганца и кремния в шлаковой фазе, как и в системе МСК – углерод (рис. 5 – 8). Дополнительно в металл переходит бор с одновременным уменьшением содержания оксида бора в шлаке.

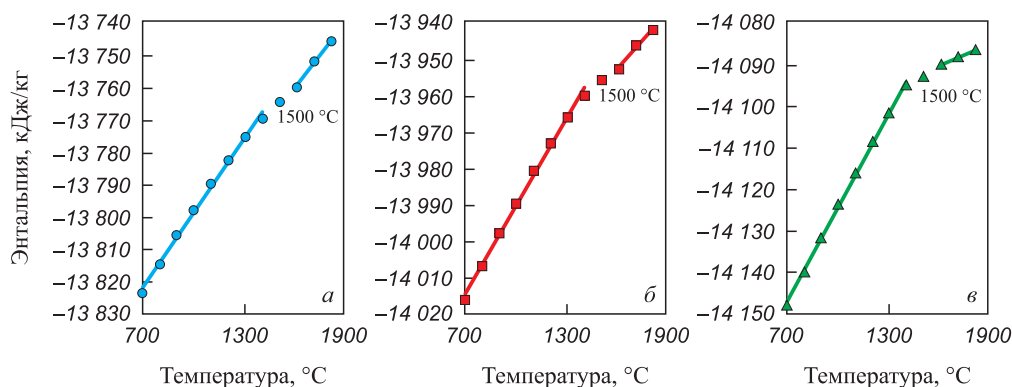


Рис. 3. Зависимость полной энтальпии системы от температуры для шлаковых систем, не содержащих в своем составе колеманит и углерод, при изменении соотношения SiO_2/MgO : а – 0,75; б – 1,00; в – 1,25

Fig. 3. Dependence of the system total enthalpy on temperature for slag systems not containing colemantite and carbon, with a change in SiO_2/MgO ratio: а – 0.75; б – 1.00; в – 1.25

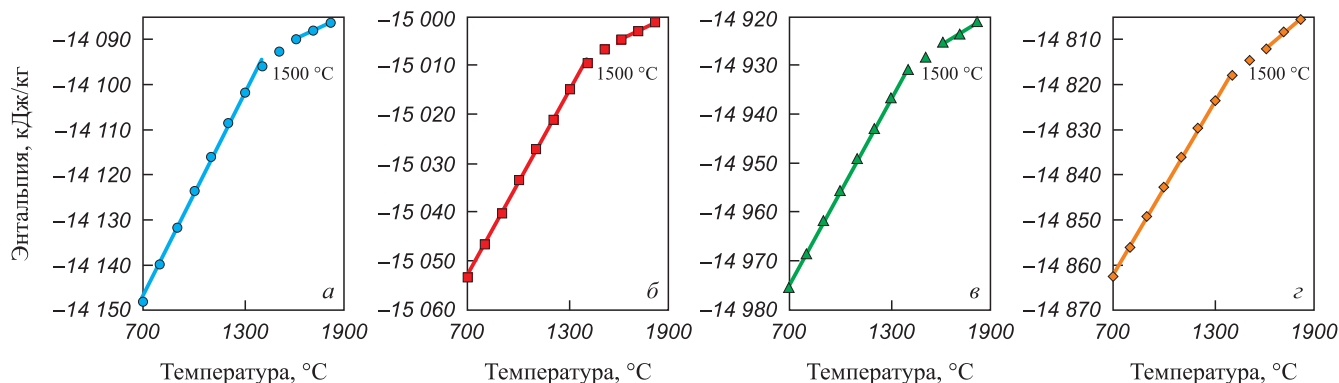


Рис. 4. Зависимость полной энтальпии системы от температуры для шлаковых систем, рассчитанных при соотношении $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 1,25$ и не содержащих в своем составе колеманит, при изменении доли углерода, %: а – 0; б – 2; в – 4; г – 6

Fig. 4. Dependence of the system total enthalpy on temperature for slag systems calculated at $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 1.25$ and not containing colemantite, with a change in carbon proportion, %: а – 0; б – 2; в – 4; г – 6

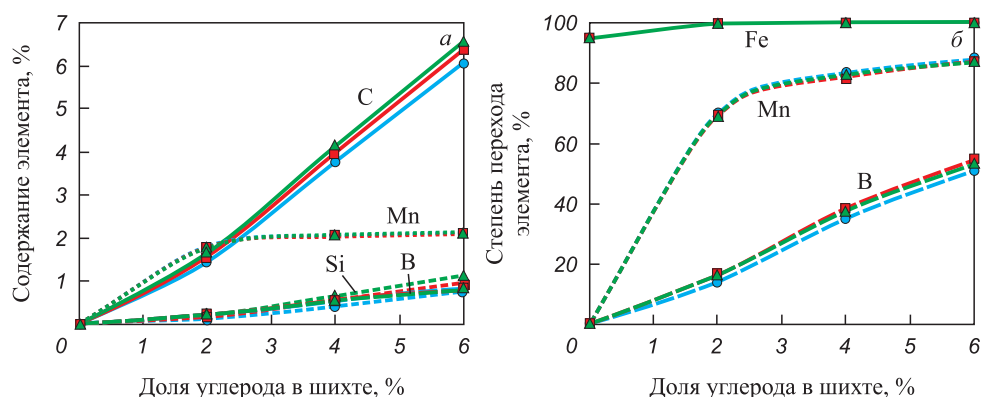


Рис. 5. Зависимость содержания углерода, марганца, бора и кремния в металле (а) и степени металлизации железа, марганца и бора (б) от доли углерода в шихте при добавке к МСК 5 % колеманита:

● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 5. Dependence of content of carbon, manganese, boron and silicon in the metal (a) and metallization degree of iron, manganese and boron (b) on carbon proportion in the charge with addition of 5 % of colemanite to the metallized siderite concentrates (MSC):

● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

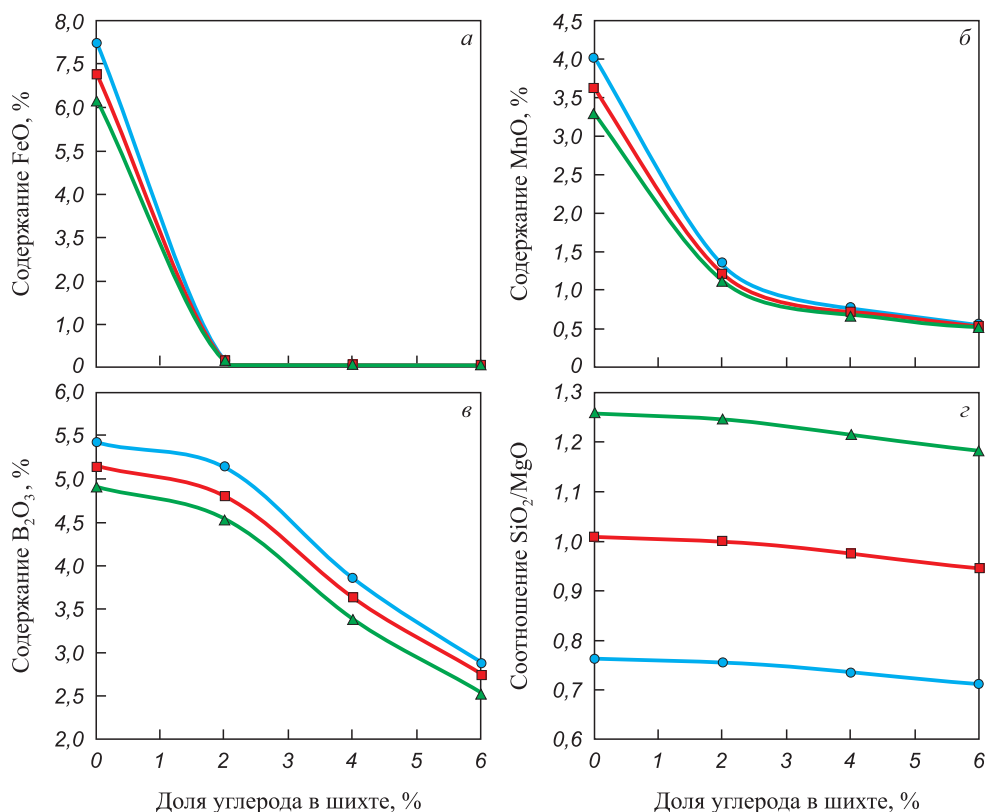


Рис. 6. Зависимость содержания в оксидной фазе FeO (а), MnO (б), B₂O₃ (в) и соотношения SiO₂/MgO (г) от доли углерода в шихте при добавке к МСК 5 % колеманита:

● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 6. Dependence of content in the oxide phase of FeO (a), MnO (б), B₂O₃ (в), and ratio SiO₂/MgO (г) on carbon proportion in the charge with addition of 5 % of colemanite to MSC:

● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

При отсутствии углерода составы оксидных фаз близки к составам шлаков, исследованных в работе [14], в которых при увеличении соотношения SiO₂/MgO с 0,75 до 1,25 $t_{\text{д}}$ уменьшается с 1520 до 1370 °С, а вязкость всех шлаков составляет менее 0,3 Па·с.

Оценка температур фазовых переходов в системах МСК – колеманит – углерод (рис. 9) указывает на снижение температур ликвидус с 1500 до 1400 °С при добавке колеманита в количестве 5 – 10 % от массы шихты. Это позволяет сделать вывод о возможности проведения

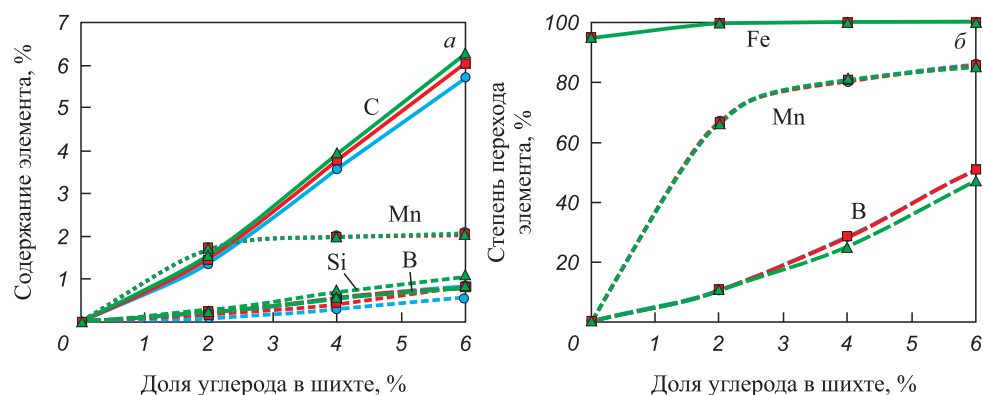


Рис. 7. Зависимость содержания углерода, марганца, бора и кремния в металле (а) и степени металлизации железа, марганца и бора (б) от доли углерода в шихте при добавке к МСК 10 % колеманита:

● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 7. Dependence of content of carbon, manganese, boron and silicon in the metal (a) and metallization degree of iron, manganese and boron (b) on carbon proportion in the charge with addition of 10 % of colemanite to MSC:

● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

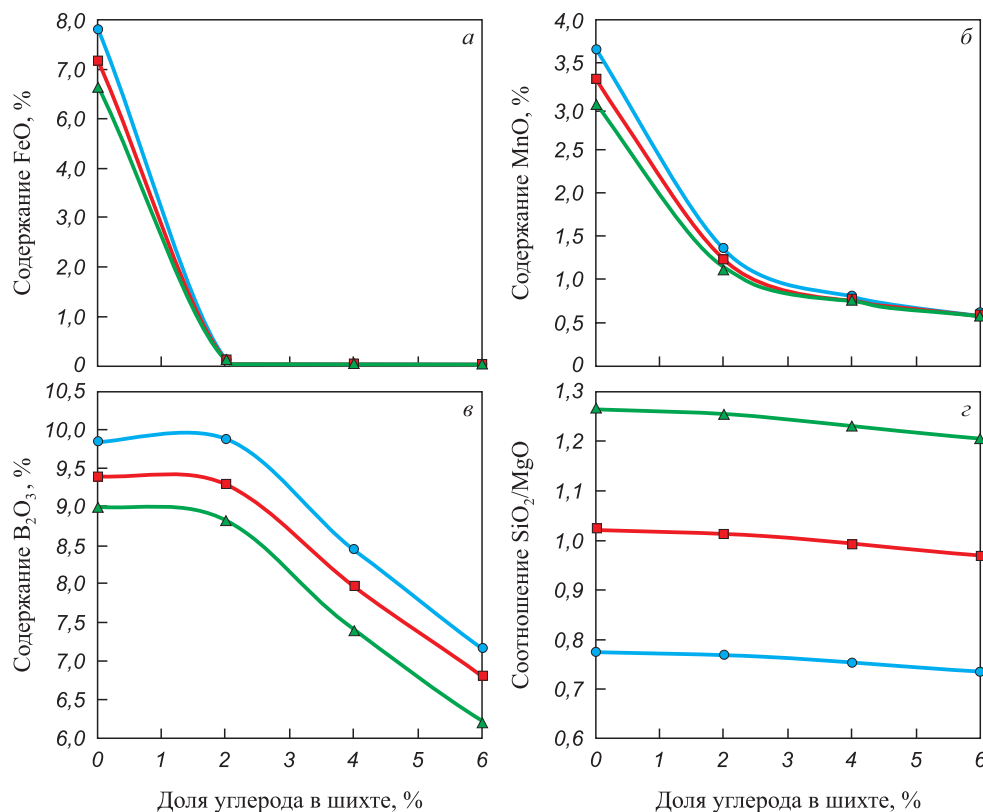


Рис. 8. Зависимость содержания в оксидной фазе FeO (а), MnO (б), B₂O₃ (в) и соотношения SiO₂/MgO (г) от доли углерода в шихте при добавке к МСК 10 % колеманита:

● – 0,75; ■ – 1,00; ▲ – 1,25

Fig. 8. Dependence of content in the oxide phase of FeO (a), MnO (b), B₂O₃ (c), and the ratio SiO₂/MgO (d) on carbon proportion in the charge with addition of 10 % of colemanite to MSC:

● – 0.75; ■ – 1.00; ▲ – 1.25

плавки МСК со степенью металлизации 95 % в присутствии колеманита даже при наличии в шихте углерода. Согласно теоретическим расчетам, шлак в этом случае будет обладать достаточно низкой температурой плавления, что позволит после разделительной плавки от

металла при 1600 °С извлекать его из печи. Следует отметить, что в зависимости от содержания в шихте углерода металл будет содержать марганец, кремний и бор.

Небольшие добавки бора улучшают качество чугуна [21; 22], стали [23 – 25] и наплавочных материа-

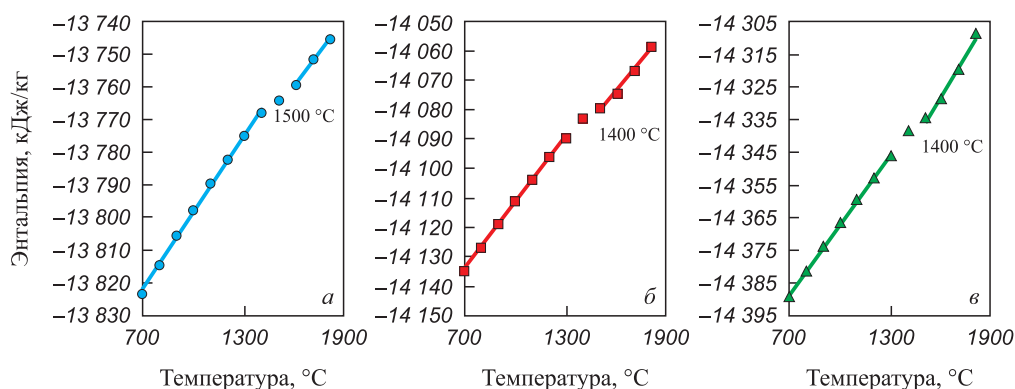


Рис. 9. Зависимость полной энтальпии системы от температуры для шлаковых систем, рассчитанных при соотношении $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 0,75$ и не содержащих в своем составе углерод, при изменении соотношения колеманита, %:

a – 0; *б* – 5; *в* – 10

Fig. 9. Dependence of the system total enthalpy on temperature for slag systems calculated at $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 0.75$ and not containing colemanite, with a change in carbon proportion, %:

a – 0; *б* – 5; *в* – 10

лов [26]. Они вызывают значительное измельчение зерен. В результате упрочнения границ зерен боридами происходит повышение жаропрочности, возрастают твердость и износостойкость. Резко повышается прокаливаемость стали по сравнению с аналогичной сталью без бора. Микродобавки бора (в чугунах около 0,01 %, а в сталях – не более 0,001 – 0,003 %) позволяют заменить такие легирующие элементы, как никель, хром, молибден и марганец в количестве, в 300 – 400 раз превышающих расход бора, сохраняя при этом качество металла.

В предложенной технологии в металл переходит значительно большее количество бора, чем это необходимо для получения качественного чугуна или стали. В связи с этим полученный металл можно использовать в качестве лигатуры, либо в нем надо значительно уменьшить содержание бора, например, барботажным окислением кислородом.

Для оценки возможности проведения барботажного окисления дополнительно выполнено его термодинамическое моделирование с помощью методики, примененной ранее для моделирования барботажного восстановления металлов из оксидных расплавов [27 – 29]. В качестве исходного рабочего тела использовался металл следующего состава, %: 96,1 Fe; 1,7 C; 0,20 Si; 1,80 Mn и 0,26 B (1 кг). Газовой фазой являлся кислород, взятый в количестве 7,3 дм³/кг металла. Моделирование вели при температуре 1600 °C и давлении 1 атм при условии, что расплав являлся идеальным раствором.

Расчеты осуществлены в следующей последовательности:

- ввод исходных данных по количеству металлического расплава и кислорода;
- расчет равновесного состояния системы методами ТДМ;
- фиксация равновесных составов и количества компонентов в оксидном и металлическом расплавах, а также газе;

– проведение следующего цикла, когда за исходный принимается состав металлического расплава, полученный в ходе предыдущего расчета, при этом шлак считается выведенным из системы и не учитывается, а вводимая порция газа по составу и количеству не меняется;

– циклы повторяют до тех пор, пока количество окисляемых компонентов в расплаве не уменьшится до заданной величины.

На рис. 10 представлена зависимость изменения содержания компонентов в металле от расхода кислорода.

В результате барботажного окисления металла доля железа в нем возрастает до 99,86 %, доля марганца уменьшается до 0,13 %, кремний окисляется полностью, а бор – до 0,000002 %. При этом из 1 кг исходного металла образуется 940 г конечного металла и 201 г шлака состава, мас. %: 46,7 FeO; 6,7 SiO₂; 34,3 MnO; 12,4 B₂O₃, который можно использовать совместно с колеманитом в качестве дополнительного источника бора.

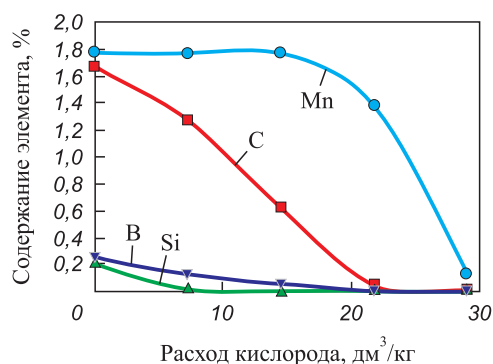


Рис. 10. Зависимость содержания компонентов в металле от расхода кислорода

Fig. 10. Dependence of the components content in the metal on oxygen consumption

Выводы

Термодинамическое моделирование процесса разделительной плавки металлized siderite концентрата совместно с колеманитом в присутствии углерода позволило описать распределение бора между металлом и шлаком в зависимости от доли колеманита и углерода в системе. Показано, что добавки колеманита в количестве 5 – 10 % от массы шихты снижают температуру плавления шлака до 1400 °С, что позволит эффективно извлечь металл и шлак из печи при температуре 1600 °С. При увеличении содержания углерода в шихте до 6 % отмечена линейная зависимость степени перехода бора в металл до 60 %. Борсодержащий металл предложено использовать в качестве лигатуры для микролегирования чугунов и сталей или для получения металла-полупродукта, пригодного для внепечной обработки, предварительно барботированного кислородом. Получающийся в результате барботажа шлак можно использовать в качестве дополнительного борсодержащего компонента шихты. Результаты расчетов будут полезны для организации проведения экспериментальных исследований процессов разделительной плавки металлized siderite концентратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Красноборов В.А., Ярошевский С.Л., Денисов А.А., Рудин В.С., Бирючев В.И., Полушкин М.Ф. Эффективность и перспективы применения сидеритовых руд в доменной плавке. Донецк: Новый мир; 1996:74.
2. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спирин Н.А., Шацилло В.В. Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам: Монография. Екатеринбург: ООО АМК «День РА»; 2016:428.
3. Волков Ю.В., Соколов И.В., Смирнов А.А. Стратегия освоения сырьевых ресурсов Урала. *Горная промышленность*. 2006;(4):57–62.
Volkov Yu.V., Sokolov I.V., Smirnov A.A. Strategy for development of raw material resources of the Urals. *Gornaya promyshlennost'*. 2006;(4):57–62. (In Russ.).
4. Волков Ю.В., Славиковский О.В., Соколов И.В., Смирнов А.А. Перспективы развития сырьевой базы горно-металлургических предприятий Урала. *ГИАБ*. 2007;(5):286–290.
Volkov Yu.V., Slavikovskii O.V., Sokolov I.V., Smirnov A.A. Prospects for development of raw material base of mining and metallurgical enterprises of the Urals. *GIAB*. 2007;(5):286–290. (In Russ.).
5. Пахомов В.П., Душин А.В. Оценка минерально-сырьевой безопасности УРФО. *Экология региона*. 2008;(3):129–143.
Pakhomov V.P., Dushin A.V. Assessment of mineral resource security of the Urals Federal District. *Ehkologiya regiona*. 2008;(3):129–143. (In Russ.).
6. Жунев А.Г., Федоренко Н.В., Червоткин В.В. Окислительный обжиг сидеритовых руд в шахтных печах. В сб.: *Окускование железных руд и концентратов. Труды института «Уралмеханобр»*. 1976;(3):28–38.
7. Бланк М.Э., Червоткин В.В., Кончаковский В.Р. Разработка и исследование двухстадийного способа металлзации железорудного сырья в трехзонной шахтной печи. В сб.: *Теория и практика прямого получения железа*. Москва: Наука; 1986:207–211.
8. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Дудчук И.А., Мушке-тов А.А., Братыгин Е.В., Юрьев Б.П. Разработка технологии обогащения металлized siderite руды с получением концентрата для выплавки электростали. *Сталь*. 2011;(6):4–9.
Melamud S.G., Shatsillo V.V., Dudchuk I.A., Mushketov A.A., Bratygin E.V., Yur'ev B.P. Enrichment of reduced siderite ore to produce concentrate for electrosteel smelting. *Steel in Translation*. 2011;41(6):492–498.
<https://doi.org/10.3103/S0967091211060076>
9. Вусихис А.С., Шешуков О.Ю., Леонтьев Л.И. Способ металлзации магнийсодержащих карбонатных железорудных материалов. Патент РФ 2489494. Бюл. 2013;(22).
10. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Способ переработки магнийсодержащих карбонатных железорудных материалов. Патент РФ 2820696. Бюл. 2024;(16).
11. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Чесноков Ю.А. Оценка эффективности электроплавки металлized siderite концентрата. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2023;66(6):653–658.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-6-653-658>
- Vusikhis A.S., Leon'yev L.I., Chesnokov Yu.A. Evaluating the efficiency of metallized siderite concentrate electric melting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(6):653–658.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-6-653-658>
12. Hongming W., Tingwing Z., Hua Z., Li G., Yan Y., Wang J. Effect of B₂O₃ on melting temperature, viscosity and desulfurization capacity of CaO-based refining flux. *ISIJ International*. 2011;51(5):702–708.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
13. Ren Sh., Zhang J., Wu L., Liu W., Bai Y., Xing X., Su B., Kong D. Influence of B₂O₃ on viscosity of high Ti-bearing blast furnace slag. *ISIJ International*. 2012;52(6):984–991.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.984>
14. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Михеенков М.А. Влияние борного ангидрида на вязкость шлаков электроплавки металлized siderite концентрата. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2023;66(5):612–618.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-5-597-603>
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Mikheenkova M.A. Effect of boric anhydride on viscosity of slags used in electric melting of metallized siderite concentrate. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(5):597–603.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-5-597-603>
15. Zhuchkov V.I., Salina V.A., Sychev A.V. The study of the process of metal-thermal reduction of boron from the slag of the system CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–B₂O₃. *Materials Science Forum*. 2019;946:423–429.
<http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.423>
16. Загайнов С.А., Юрьев Б.П. Обогащительные процессы и устройства для их реализации. Екатеринбург: УрФУ; 2012:110.
17. Тимесков В.А. Минералогия карбонатных руд и вмещающих их карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. Казань: Казанский университет; 1963:214.

18. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Применение сидеритовых руд при производстве чугуна и стали. Москва; Вологда: Инфра-Инженерия; 2022:116.
19. Öztürk Ç., Akpınar S., Tığ M. Effect of calcined colemanite addition on properties of porcelain tile. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2022;58:321–331. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00674-2>
20. Маршук Л.А., Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Исследование физико-химических характеристик оксидных систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ методом термодинамического моделирования. Труды VI Конгресса с международным участием «Техноген-2023», 11–14 июля 2023. Екатеринбург; 2023:361–363.
21. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С. Влияние бора и температурных режимов охлаждения металла в литейной форме на структурно-фазовое состояние жароизносостойких белых чугунов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(11):887–893. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-887-893>
Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of boron modification and cooling conditions during solidification on structural and phase state of heat- and wear-resistant white cast iron. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(11):887–893. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-887-893>
22. Гималетдинов Р.Х., Гулаков А.А., Тухватулин И.Х. Влияние химического состава на свойства рабочего слоя центробежно-литых indefinitных прокатных валков. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2016;14(3):78–89.
Gimaletdinov R.Kh., Gulakov A.A., Tukhvatulina I.Kh. Influence of chemical composition on the properties of the working layer of centrifugally cast indefinite rolling rolls. *Bulletin of Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov*. 2016;14(3):78–89. (In Russ.).
23. Кель И.Н., Жучков В.И., Сычев А.В. Применение борсодержащих материалов в черной металлургии. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2018;(5):48–53.
Kel' I.N., Zhuchkov V.I., Sychev A.V. Application of boron-containing materials in ferrous metallurgy. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2018;(5):48–53. (In Russ.).
24. Назюта Л.Ю., Цуркан М.Л., Тихонюк Л.С., Тарасенко О.С., Хавалиц Ю.В. Влияние бора на технологические свойства среднеуглеродистых конструкционных сталей рядового сортамента. *Вісник приазовського державного технічного університету*. 2018;(37):22–28.
Nazyuta L.Yu., Tsurkan M.L., Tikhonyuk L.S., Tarasenko O.S., Khavalits Yu.V. Influence of boron on technological properties of medium-carbon structural steels of ordinary assortment. *Visn. priazov. state. technical. un-tu*. 2018;(37):22–28. (In Russ.).
25. Барадынцева Е.П., Глазунова Н.А., Роговцова О.В. Влияние микролегирования бором на прокаливаемость сталей. *Литье и металлургия*. 2016;(3(84)):70–74.
Baradyntseva E.P., Glazunova N.A., Rogovtsova O.V. Effect of boron microalloying on hardenability of steels. *Lit'e i metallurgiya*. 2016;(3(84)):70–74. (In Russ.).
26. Лямин А.В., Мадрахимов Д.У. Влияние наличия бора на фазовое состояние и на свойства наплавочных материалов. *Молодой ученый*. 2021;(4(346)):24–26.
Lyamin A.V., Madрахimov D.U. Influence of boron on phase state and properties of surfacing materials. *Molodoi uchenyi*. 2021;(4(346)):24–26. (In Russ.).
27. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое. *Бутлеровские сообщения*. 2018;55(7):58–63.
Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Selivanov E.N., Chentsov V.P. Modeling the process of gas reduction of metals from a multicomponent oxide melt in bubbling layer. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2018;55(7):58–63. (In Russ.).
28. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The study of liquid and gas phases interaction during the reduction of metal oxides from the melts by gas reductant in bubbled layer. In: *The Third Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2004)*, Ariel, Israel. 2004;1:72–77.
29. Dmitriev A., Leontiev L., Vusikhis A., Kudinov D. Liquid and gas interaction during reduction in bubbled layer. In: *Proceeding of the European Metallurgical Conference (EMC-2005)*. Dresden, Germany. 2005;3:1349–1358.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-6395-0834
E-mail: vas58@mail.ru

Станислав Николаевич Тюшняков, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-0864-0462
E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com

Кирилл Владимирович Пикунин, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-5843-0041
E-mail: pikulin.imet@gmail.com

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

Stanislav N. Tyushnyakov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-0864-0462
E-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com

Kirill V. Pikulin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-5843-0041
E-mail: pikulin.imet@gmail.com

Сергей Николаевич Агафонов, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Sergei N. Agafonov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser, Presidium of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS"; Chief Researcher, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. С. Вусихис – постановка задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

С. Н. Тюшняков – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

К. В. Пикунин – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

С. Н. Агафонов – проведение расчетов, проведение экспериментов.

Л. И. Леонтьев – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование статьи.

A. S. Vusikhis – setting the research task, performing calculations, writing the text, formation of conclusions.

S. N. Tyushnyakov – performing calculations, analysis of results.

K. V. Pikulin – performing calculations, analysis of results.

S. N. Agafonov – performing calculations, conducting experiments.

L. I. Leont'ev – scientific guidance, analysis of results, editing the article.

Поступила в редакцию 11.06.2025

После доработки 16.06.2025

Принята к публикации 25.06.2025

Received 11.06.2025

Revised 16.06.2025

Accepted 25.06.2025



УДК 669.141.31:669.112.21

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-506-516



Оригинальная статья

Original article

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ

А. Г. Гудов¹, С. П. Бурмасов¹, Л. А. Смирнов²¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)² АО Уральский институт металлов (Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Гагарина, 14)

✉ a.g.gudov@urfu.ru

Аннотация. На основе результатов вискозиметрических исследований закономерностей формирования прецизионных железоуглеродистых расплавов обоснована необходимость учета структурного состояния исходного железного расплава и углеродного материала при разработке оптимальной технологии науглероживания. Рассматривая величину кинематической вязкости и стабильность значений этого структурно-чувствительного свойства как показатели степени неравновесности структурного состояния железоуглеродистого расплава, авторы показывают, что оптимальным решением следует считать науглероживание жидкого железа с преимущественно ГЦК-подобной структурой ближнего порядка. Этому может способствовать ввод углерода в состав шихты, форсированный нагрев и плавление с формированием расплава при значительном перегреве над температурой ликвидус. С привлечением данных рентгеноструктурного анализа экспериментально установлено, что при использовании для науглероживания углеродных материалов, подвергнутых графитации, целесообразно снижение доли аморфной фазы, увеличение размера кристаллитов и степени графитации, повышение структурной однородности. Экспериментально установленное различие характеров формирования расплава при науглероживании чистого железа и в случае одновременного раскисления и науглероживания высокоокисленного металла связано с процессом дезактивации поверхности углеродного материала кислородом, степень развития которого зависит от реакционной способности углеродного материала и снижается при увеличении степени его графитации и уменьшении дефектности кристаллической структуры. При одновременном раскислении и науглероживании высокоокисленного железа установлена значительная роль типа раскислителя, что связано с разным парциальным влиянием используемых материалов на структурное состояние расплава железа и с разной степенью нейтрализации влияния кислорода на процесс дезактивации поверхности частиц науглероживателя.

Ключевые слова: железоуглеродистый расплав, структурное состояние, науглероживание, структура углеродного материала, тип раскислителя

Благодарности: Авторы выражают благодарность Мурзину А.В. за ценные замечания при обсуждении работы.

Для цитирования: Гудов А.Г., Бурмасов С.П., Смирнов Л.А. Исследование формирования железоуглеродистых расплавов и технологические аспекты науглероживания. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):506–516.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-506-516>

FORMATION OF IRON-CARBON MELTS AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF CARBURIZATION

A. G. Gudov¹, S. P. Burmasov¹, L. A. Smirnov²¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)² JSC “Ural Institute of Metals” (14 Gagarina Str., Yekaterinburg 620062, Russian Federation)

✉ a.g.gudov@urfu.ru

Abstract. Based on the results of viscometric studies of the patterns of precision iron-carbon melts formation, the need to take into account the structural state of the initial iron melt and the carbon material when developing the optimal carburization technology is substantiated. Considering the kinematic viscosity value and stability of the values of this structure-sensitive property as indicators of the non-equilibrium degree of the iron-carbon melt structural state, it is shown that the optimal solution should be considered to be the carburization of liquid iron with a predominantly fcc-like short-range

order structure, which can be facilitated by introducing carbon into the charge composition, forced heating and melting with the formation of a melt with significant overheating above the liquidus temperature. Using the data of *X*-ray structural analysis, it was experimentally established that when using carbon materials subjected to graphitization for carburization, it is advisable to reduce the proportion of the amorphous phase, increase the size of crystallites and the graphitization degree, and improve the structural homogeneity. The experimentally determined difference in the nature of melt formation during carburization of pure iron and in the case of simultaneous deoxidation and carburization of highly oxidized metal is associated with the process of deactivation of the carbon material surface by oxygen, the development degree of which depends on reactivity of the carbon material and decreases with an increase in the degree of its graphitization and a decrease in the defectiveness of the crystal structure. During the simultaneous deoxidation and carburization of highly oxidized iron, a significant role of the deoxidizer type was established, which is associated with the different partial influence of the materials used on structural state of the iron melt and with the different neutralization degree of the effect of oxygen on deactivation of the surface of carburizer particles.

Keywords: iron-carbon melt, structural state, carburization, structure of carbon material, type of deoxidizer

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Murzin A.V. for valuable comments during the discussion of the work.

For citation: Gudov A.G., Burmasov S.P., Smirnov L.A. Formation of iron-carbon melts and technological aspects of carburization. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):506–516. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-506-516>

ВВЕДЕНИЕ

Науглероживание стало неотъемлемым элементом при производстве стали современными высокоинтенсивными технологиями. Это повышает актуальность изучения закономерностей формирования железоуглеродистых расплавов, так как формирование равновесного структурного состояния расплава перед кристаллизацией – необходимое условие реализации максимального уровня эксплуатационных свойств металла [1 – 4]. Различная степень завершения процесса релаксации неравновесности структурного состояния расплава, вызванной науглероживанием, приводит к возрастанию неоднородности металла и нестабильности его свойств [5; 6]. Именно с недостаточным вниманием к этому фактору может быть связано то, что использование современных технологических схем производства стали, несмотря на возрастание возможностей по рафинированию металла от нежелательных примесей, не гарантирует стабильности и повышенного уровня эксплуатационных свойств металлопродукции [7].

Современные методы оценки степени неравновесности структурных состояний расплавов железа базируются на изучении структурно-чувствительных свойств расплавов, в частности на методе вискозиметрии. При этом более высокой степени равновесности структурного состояния расплава фиксированного состава, в большинстве случаев, ставятся в соответствие более высокий уровень значений кинематической вязкости и большая стабильность значений этого структурно-чувствительного свойства [1 – 4].

В результате ранее проведенных исследований [8] авторами была установлена возможность существования для расплавов железа спектра подобных структурных состояний и повышение стабильности одного из них при формировании раствора с углеродом. С целью углубления представлений о закономерностях науглероживания железа были продолжены исследования формирования прецизионных железоуглеродистых расплавов с использованием метода вискозиметрии.

Исследования проводили в вакуумном вискозиметре в атмосфере особо чистого гелия (>99,9999 %), используя для определения кинематической вязкости расплава метод крутильных колебаний тигля с металлом, особенностью которого является оказание минимального возмущающего воздействия на структурное состояние расплава. Результаты экспериментов на данном этапе позволяют отметить ряд факторов, учет которых необходим при разработке параметров оптимальной технологии науглероживания железа.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИСХОДНОГО РАСПЛАВА ЖЕЛЕЗА

На рис. 1 представлены результаты исследования методом вискозиметрии процесса формирования расплава чистого железа при 1873 К, полученного путем

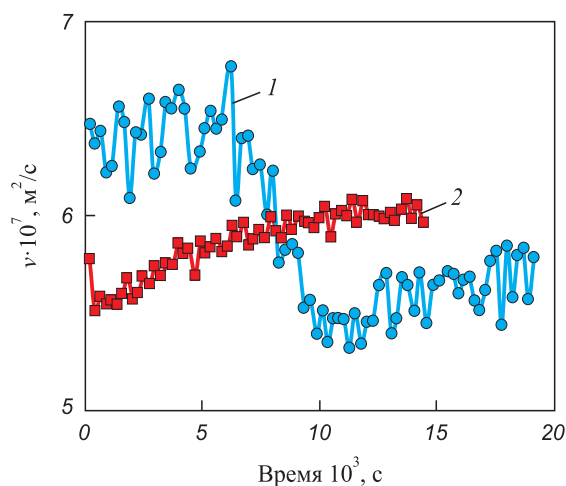


Рис. 1. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава чистого железа в случае разных режимов нагрева и плавления: 1 – режим 1; 2 – режим 2 (материал тигля – BeO)

Fig. 1. Results of the viscometric study of dynamics of pure iron melt formation in the case of different heating and melting modes: 1 – mode 1; 2 – mode 2 (crucible material – BeO)

реализации многоступенчатой технологии рафинирования карбонильного железа водородом. Были использованы два температурных режима при нагреве до 1873 К:

– режим 1: изотермическая выдержка в течение 900 с при температуре 1473 К (в области термодинамической устойчивости γ -Fe) с последующим форсированным нагревом до 1873 К за 120 с;

– режим 2: выдержка в течение 1200 с вблизи температуры плавления (в области термодинамической устойчивости δ -Fe), приближенное к равновесному, медленное плавление в течение 8400 с при минимальном перегреве над температурой плавления, далее нагрев до 1873 К со средней скоростью 2 К/мин.

Полученные данные указывают на существенное влияние режима нагрева и плавления на структурное состояние формируемого расплава железа. На взгляд авторов, различие структурных состояний расплава может быть связано с «наследованием» разных структур ближнего порядка исходного твердого металла. В первом случае повышенная величина значений кинематической вязкости после плавления может быть связана с более плотноупакованной структурой преимущественно ГЦК-подобной координации атомов. Во втором случае «наследуется» преимущественно ОЦК-подобный характер микрогруппировок. При этом можно обратить внимание, что в реализованных термодинамических условиях для расплава чистого железа структурное состояние с преимущественно ГЦК-подобной координацией атомов является относительно неустойчивым и в ходе изотермической выдержки при 1873 К имеет место переход в преимущественно ОЦК-подобное структурное состояние. Значительная высо-

кочастотная колебательная составляющая изменения кинематической вязкости в случае форсированного нагрева может быть связана с существенной микро-неоднородностью формируемого структурного состояния расплава, обусловленной частичным превращением γ -Fe в δ -Fe в связи с фактическим наложением двух фазовых переходов и с сосуществованием ГЦК и ОЦК-подобных микрогруппировок.

Реализация науглероживания железа с использованием отмеченных режимов нагрева и плавления может быть поставлена в соответствие формированию раствора углерода в разных структурных состояниях расплава исходного железа. Представленные на рис. 2, а результаты свидетельствуют, что формирование железоуглеродистого расплава с использованием первого режима нагрева и плавления позволяет реализовать структурное состояние с существенно более высоким значением кинематической вязкости, что согласно наиболее распространенным на данный момент представлениям может быть поставлено в соответствие более равновесному структурному состоянию расплава. В определенной мере на это указывает и анализ сравнительной устойчивости реализованных структурных состояний железоуглеродистого расплава: для структурного состояния с более низким значением кинематической вязкости очевидна тенденция перехода в состояние с более высоким значением как в условиях изотермической выдержки при 1873 К, так и в условиях последующего охлаждения от 1873 К до кристаллизации (рис. 2, б).

Вышеизложенное позволяет сделать вывод, что при науглероживании железа оптимальным следует рассматривать науглероживание жидкого железа с преиму-

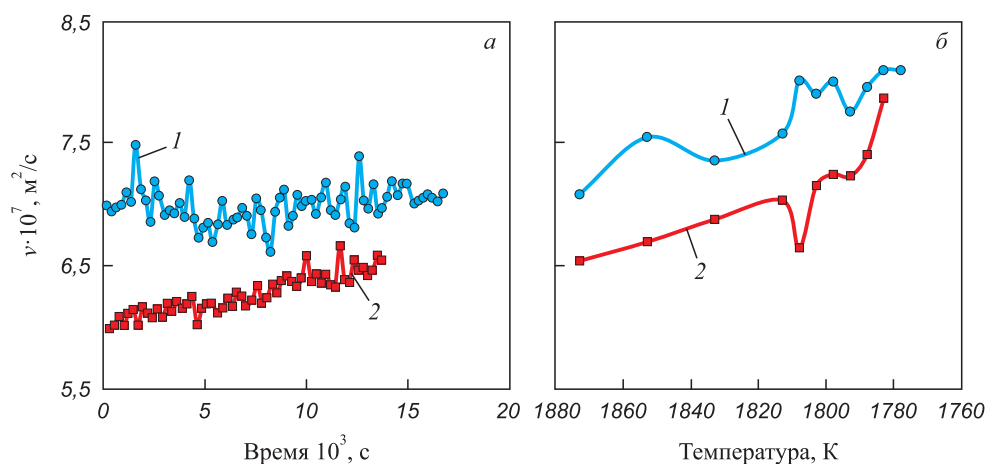


Рис. 2. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава Fe – 0,1 % C в случае разных режимов нагрева и плавления:

1 – режим 1; 2 – режим 2 (материал тигля – BeO, науглероживатель – алмазный порошок);
а – изотермическая выдержка при 1873 К; б – последующее ступенчатое охлаждение до кристаллизации с изотермической выдержкой при каждой температуре 600 с

Fig. 2. Results of the viscometric study of dynamics of the Fe – 0.1 % C melt formation in the case of different heating and melting modes:

1 – mode 1; 2 – mode 2 (crucible material – BeO, carburizer – diamond powder);
а – isothermal holding at 1873 K; б – subsequent stepwise cooling to crystallization with isothermal holding at each temperature 600 s

существенно ГЦК-подобной структурой ближнего порядка. Хотя, возможно, значительную, если не ключевую, роль играет неустойчивость и неравновесность исходного структурного состояния, чему способствует существенно неравновесный режим плавления.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

С точки зрения различий качества науглероживателя в настоящее время основное внимание обращается на его состав и, прежде всего, содержание углерода (или зольность) и концентрацию азота. На взгляд авторов, следует обратить внимание и на структуру углеродного материала. Именно с разной структурой может быть, прежде всего, связано влияние типа использованного углеродного материала на характер формирования расплава и реализуемое структурное состояние после науглероживания железа (рис. 3).

Опираясь на результаты рентгеноструктурного анализа (табл. 1), при сопоставлении углеродных материалов, повергнутых графитации (графитов разных марок (ГМЗ, ГИИ-А) и электродного боя), можно отметить, что снижению величины кинематической вязкости формируемого железоуглеродистого расплава и, соответственно, исходя из доминирующих представлений, повышению неравновесности структурного состояния

расплава способствуют увеличение доли аморфной фазы (вероятно, как результат использования неграфитирующего связующего или его частичной графитации), уменьшение величины области когерентного рассеяния (размера кристаллита) и степени графитации (степени трехмерного упорядочения в кристаллите) [9].

На то, что определяющее значение имеет именно не тип графитового материала, а его структура, указывают и представленные на рис. 4 результаты экспериментов по науглероживанию идентичного железа чистого конвертерного (ЖЧК) графитом ГИИ-А трех разных производителей. Кроме подтверждения характера влияния отмеченных выше параметров структуры графита (табл. 2) на уровень вязкости формируемого железоуглеродистого расплава, можно отметить существенное влияние неоднородности исходной структуры графита на время релаксации неравновесности структурного состояния расплава после ввода добавки графита и на величину высокочастотной колебательной составляющей изменения кинематической вязкости, которая может быть поставлена в соответствие степени микро-неоднородности расплава. Максимальная неоднородность структуры графита, характеризующаяся сочетанием относительно низкодефектной кристаллической фазы и большой долей аморфной фазы (рис. 4, б), приводит к максимальной микронееднородности

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного исследования углеродсодержащих материалов

Table 1. Results of X-ray structural analysis of carbon materials

Название материала	Номер фазы	Название соединения (минералогическое название)	Пространственная группа симметрии	Количество, %	Область когерентного рассеяния, нм	Параметры решетки, нм	Степень графитации
Графит ГИИ-А	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	47,13	29	$a = 0,2459$; $c = 0,6789$	0,53
	2	Graphite-3R	$R-3m$	25,72	21	$a = 0,2456$; $c = 1,0300$	0,08
	3	Аморфная фаза	—	27,15	—	—	—
Графит ГМЗ	1	Graphite	$P6_3/mmc$	100,00	87	$a = 0,2460$; $c = 0,6731$	0,87
Антрацит	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	16,36	2,04	$a = 0,2200$; $c = 0,6952$	—
	2	Graphite-3R	$R-3m$	83,64	1,62	$a = 0,2474$; $c = 1,2035$	—
Стекло-углерод	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	60,53	1,45	$a = 0,2127$; $c = 0,7471$	—
	2	Graphite-3R	$R-3m$	39,47	3,24	$a = 0,2438$; $c = 1,0310$	0,04
Электрод (бой)	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	18,00	2000	$a = 0,2463$; $c = 0,6714$	0,97
	2	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	82,00	2000	$a = 0,2438$; $c = 0,6757$	0,72
Алмазный порошок	1	Diamond	$Fd3m$	97,72	1260	$a = 0,3567$	—
	2	Diamond-n	$R3$	2,28	45	$a = 0,3610$	—

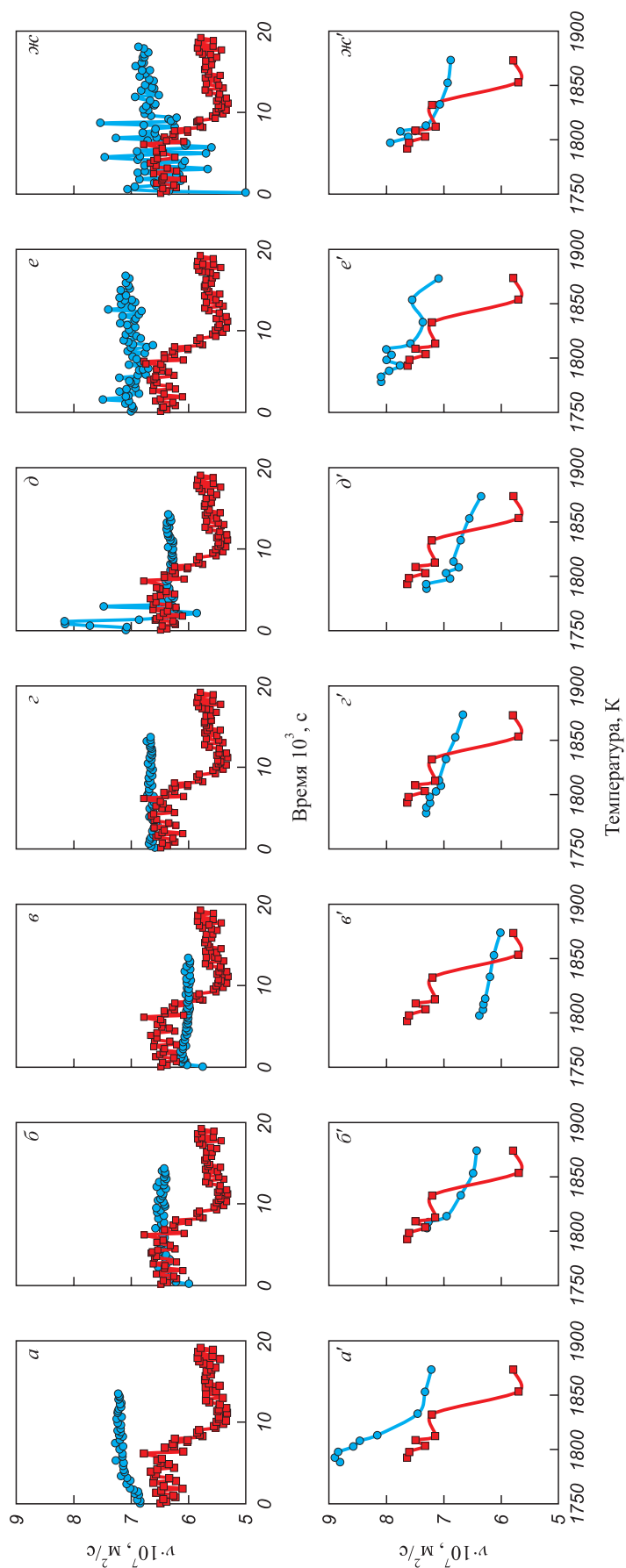


Рис. 3. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава Fe–0,1 % C в ходе изотермической выдержки при 1873 К и изменений в ходе последующего охлаждения до кристаллизации в сопоставлении с данными для исходного железа (красный маркер) при использовании разных типов науглероживателей: а, а' – антрацит; б, б' – графит марки ГИМЗ; в, в' – графит марки ГИМ-А; г, г' – электродный бой; д, д' – стеклогуглерод; ж, ж' – алмазный порошок; з, з' – нанотрубки (режим нагрева и плавления – I, материал тигля – BeO)

Fig. 3. Results of the viscometric study of dynamics of the Fe–0.1 % C melt formation during isothermal holding at 1873 K and changes during subsequent cooling to crystallization in comparison with the data for the initial iron (red marker) when using different types of carburizers: a, a' – anthracite; б, б' – graphite of GIMZ grade; в, в' – graphite of GIM-A grade; г, г' – electrode scrap; д, д' – glassy carbon; ж, ж' – diamond powder; з, з' – nanotubes (heating and melting – mode I, crucible material – BeO)

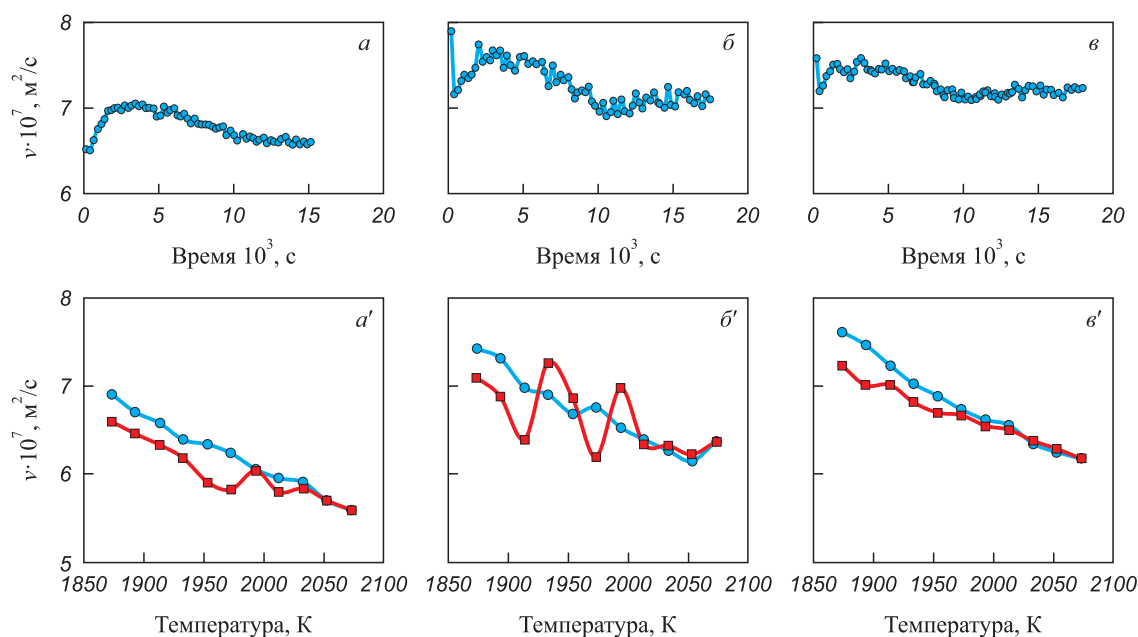


Рис. 4. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава в ходе изотермической выдержки при 1873 К и изменений в процессе последующего нагрева до 2023 К (красный маркер) и охлаждения до 1873 К (голубой маркер) при легировании углеродом ЖЧК (из расчета получения в металле 0,4% С) при использовании графита марки ГИИ-А разных производителей: а, а' – производитель 1; б, б' – производитель 2; в, в' – производитель 3 (материал тигля – ZrO_2)

Fig. 4. Results of the viscometric study of dynamics of the melt formation during isothermal holding at 1873 K and changes during subsequent heating to 2023 K (red marker) and cooling to 1873 K (blue marker) during alloying of pure converter iron with carbon (based on obtaining 0.4 % C in the metal) using graphite of GII-A grade from different manufacturers: а, а' – manufacturer 1; б, б' – manufacturer 2; в, в' – manufacturer 3 (crucible material – ZrO_2)

и неустойчивости структурного состояния железо-углеродистого расплава. Уменьшение неоднородности структуры графита либо за счет повышения дефектности кристаллической фазы (рис. 4, а), либо за счет

снижения доли аморфной фазы (рис. 4, в) уменьшает амплитуду высокочастотной составляющей и время стабилизации значений кинематической вязкости, хотя и на разных уровнях значений этого структурно-чув-

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного исследования графита марки ГИИ-А разных производителей

Table 2. Results of X-ray structural analysis of graphite of GII-A grade from different manufacturers

Номер производителя	Номер фазы	Название соединения (минералогическое название)	Пространственная группа симметрии	Количество, %	Область когерентного рассеяния, нм	Параметры решетки, нм	Степень графитации
1	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	64,92	10	$a = 0,2456$; $c = 0,6719$	0,91
	2	Graphite-3R	$R-3m$	4,07	25	$a = 0,2522$; $c = 3,0889$	0,09
	3	Аморфная фаза	—	31,01	—	—	—
2	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	69,63	700	$a = 0,2456$; $c = 0,6721$	0,90
	2	Graphite-3R	$R-3m$	3,92	25	$a = 0,2522$; $c = 3,0889$	0,09
	3	Аморфная фаза	—	26,45	—	—	—
3	1	Graphite-2H	$P6_3/mmc$	80,01	1000	$a = 0,2456$; $c = 0,6716$	0,93
	2	Graphite-3R	$R-3m$	4,05	25	$a = 0,2522$; $c = 3,0889$	0,09
	3	Аморфная фаза	—	15,94	—	—	—

ствительного свойства, отвечающих разной степени неравновесности структурного состояния расплава. На более высокую степень неравновесности структурного состояния с меньшей величиной кинематической вязкости указывает характер последующих политеков.

Механизм перехода углерода из карбюризатора в раствор железа – один из наиболее важных аспектов физико-химической сущности процесса науглероживания. Вертман А.А. и Самарин А.М. [10], исходя из относительно небольшой величины энергии активации растворения графита и специфики его кристаллического строения, приходят к выводу, что процесс растворения графита в жидком железе происходит, по крайней мере, в два этапа: отрыв плоских пакетов графита от поверхности твердой частицы и растворение пакетов.

Исходя из этого, кроме дефектности кристаллитов, характера и степени упорядочения гексагонов углерода, в качестве другого значимого фактора следует рассматривать характер связи гексагональных сеток и их пакетов. Для графитов авторы, исходя из разной природы связи (ван-дер-ваальсовый, металлический или ослабленный ковалентный) [11], сходятся в том, что межслоевые связи в графитах являются относительно слабыми, но стабильными. Низкая прочность связей между гексагонами углерода (в виде коротких углеводородных цепочек [12]) и их разрушение в условиях нагрева облегчают формирование раствора углерода в чистом железе при использовании антрацита, способствуя реализации наиболее равновесного структурного состояния, на что указывает наибольший уровень значений кинематической вязкости. При использовании стеклоуглерода, напротив, прочность и разнообразие связей между пакетами гексагонов (в том числе кислородных мостиков, тройных сопряженных ($-C\equiv C-$) и двойных кумулированных ($=C=C=$) углерод-углеродных связей [9]) существенно затрудняют формирование расплава, способствуя возрастанию микронеоднородности и неустойчивости его структурного состояния. Именно с еще большей прочностью связи гексагонов углерода в нанотрубках может быть связана наибольшая сложность формирования расплава при использовании этого материала в качестве науглероживателя.

Применение для науглероживания чистого железа другой аллотропной модификации углерода – алмаза способствует реализации структурного состояния расплава с относительно большим уровнем значений кинематической вязкости. Также можно отметить значительную колебательную составляющую изменений кинематической вязкости при формировании расплава, указывающую на его микронеоднородность. Вероятно, это может быть связано с двумя аспектами. С одной стороны, пространственная конфигурация атомов углерода в алмазе подобна пространственной конфигурации атомов углерода в аустените, и возможно размещение углерода в решетке железа в виде целого алмазного кластера с формированием некоторого синтеза раство-

ров внедрения и замещения [13], что, вероятно, должно способствовать формированию ГЦК-подобного структурного состояния расплава. С другой стороны, при нагреве более 1273 К появляется тенденция самопроизвольного превращения алмаза в графит с образованием при 1873 К промежуточной структуры углерода – кристаллического «гибрида» из кубической (алмаз) и гексагональной (графит) структур [14]. Поэтому фиксируемый характер формирования расплава может быть связан с наложением на процесс растворения процесса частичного превращения алмаза в графит, что, несомненно, должно способствовать возрастанию микронеоднородности структурного состояния расплава.

СОЧЕТАНИЕ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ И РАСКИСЛЕНИЯ

МЕТАЛЛА

Ранее, исходя из экспериментально установленного отрицательного влияния кислорода на продолжительность формирования равновесного структурного состояния расплава при науглероживании железа, авторами была обоснована необходимость комплексного решения задач раскисления и науглероживания стали [15]. В связи с этим были поставлены специальные эксперименты по одновременному раскислению и науглероживанию железа (рис. 5). В качестве базового металла использовали карбонильное железо с окисленностью 870 ppm. Раскисление проводили алюминием из расчета получения остаточной концентрации 0,03 %.

Анализ полученных данных свидетельствует, что отмеченный выше характер влияния параметров структуры углеродных материалов, подвергнутых графитации, на степень неравновесности реализуемого структурного состояния в целом сохраняется и в этом случае, в частности, использование графита ГМЗ позволяет получить более равновесное структурное состояние расплава в сравнении с использованием графита ГИИ-А. С другой стороны, принципиально меняется характер формирования расплава при использовании для науглероживания антрацита, для которого в этих условиях время релаксации является наибольшим, а уровень вязкости минимальным. По мнению Вертмана А.А., наличие кислорода в металле повышает стабильность пакетов углерода из-за образования на их поверхности пленок оксидов типа C_xO_y [16]. Можно предположить, что в рассматриваемых условиях наиболее активно этот процесс протекает на природных науглероживателях типа антрацита. При использовании графитированных материалов процесс дезактивации поверхности кислородом заторможен из-за понижения реакционной способности в результате графитации и уменьшения дефектности кристаллической структуры [14].

Отдельно следует отметить, что установленные закономерности подтверждаются ранее полученными в промышленных условиях экспериментальными данными [3 – 5].

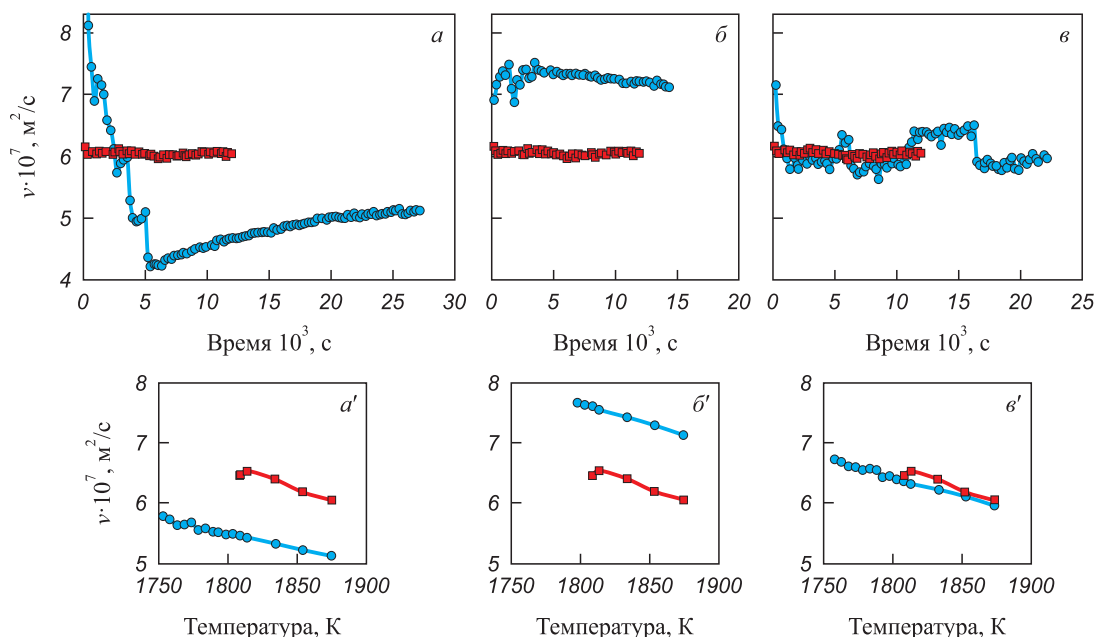


Рис. 5. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава Fe – 0,1 % C при одновременном раскислении алюминием (остаточная концентрация 0,03 %) и науглероживании в ходе изотермической выдержки при 1873 K и изменений в ходе последующего охлаждения до кристаллизации в сопоставлении с данными для исходного карбонильного железа (красный маркер) при использовании разных типов науглероживателей: а, а' – антрацит; б, б' – графит марки ГМЗ; е, е' – графит марки ГИИ-А (материал тигля – BeO)

Fig. 5. Results of the viscometric study of dynamics of the Fe – 0.1 % C melt formation with simultaneous deoxidation with aluminum (residual concentration 0.03 %) and carburization during isothermal holding at 1873 K and changes during subsequent cooling to crystallization in comparison with the data for the initial carbonyl iron (red marker) using different types of carburizers: а, а' – anthracite; б, б' – graphite of GMZ grade; е, е' – graphite of GII-A grade (crucible material – BeO)

ТИП РАСКИСЛИТЕЛЯ

В условиях одновременного раскисления и науглероживания на характер формирования расплава может оказывать влияние не только тип используемого углеродного материала, но и тип используемого раскислителя. Представленные на рис. 6 данные свидетельствуют, что при раскислении карбонильного железа алюминием и кальцием реализуются принципиально разные структурные состояния расплава. При раскислении алюминием имеет место переход расплава в структурное состояние со значительно меньшей величиной кинематической вязкости относительно исходного карбонильного железа, в то время как при раскислении кальцием характер структурных изменений в расплаве предопределяет возрастание кинематической вязкости. Отмеченное может быть связано с дестабилизирующим влиянием кальция на структурное состояние расплава железа, что способствует его трансформации в направлении повышения степени равновесности [17].

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 7, указывают на то, что характер парциального влияния на структурное состояние расплава типа раскислителя сохраняется и при одновременном раскислении и науглероживании железа. Использование кальция предопределяет реализацию структурного состояния со

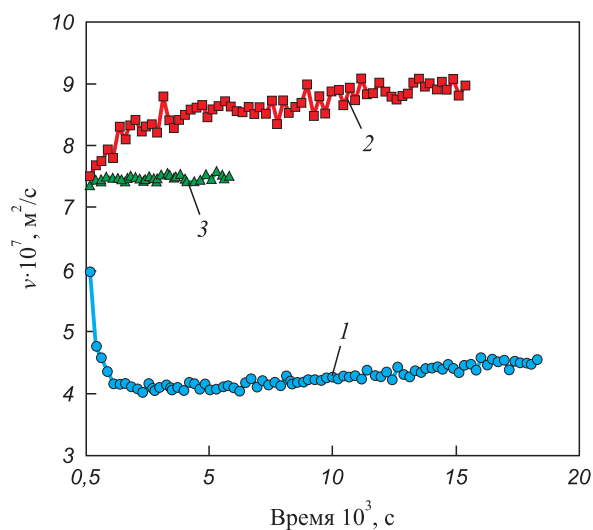


Рис. 6. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава при раскислении карбонильного железа алюминием (1) из расчета остаточной концентрации 0,03 % и кальцием (2) из расчета остаточной концентрации 0,01 % в сравнении с динамикой формирования расплава исходного карбонильного железа (3) (материал тигля – ZrO₂)

Fig. 6. Results of the viscometric study of dynamics of the melt formation during deoxidation of carbonyl iron by aluminum (1) based on a residual concentration of 0.03 % and calcium (2) based on a residual concentration of 0.01 % in comparison with the melt formation dynamics of the initial carbonyl iron (3) (crucible material – ZrO₂)

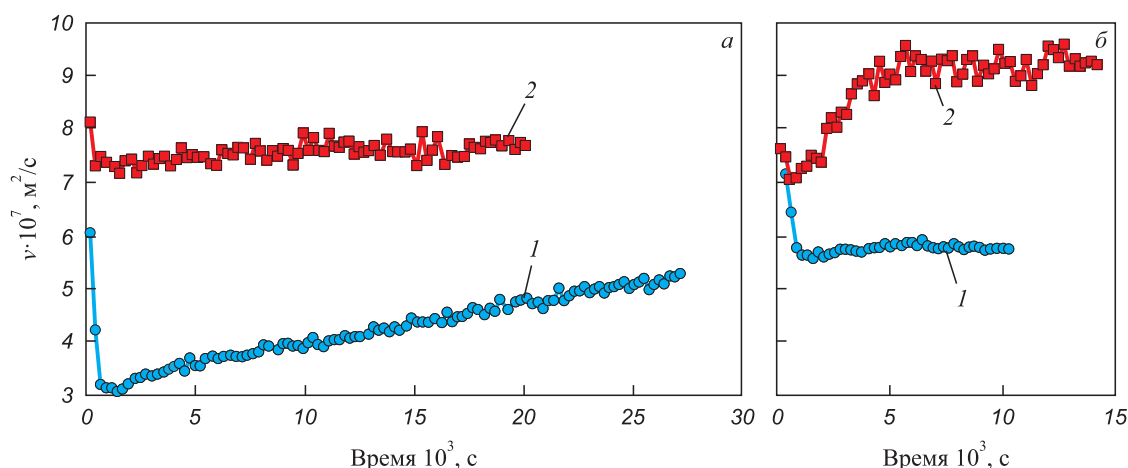


Рис. 7. Результаты исследования методом вискозиметрии динамики формирования расплава при одновременном науглероживании (0,1 % С) и раскислении карбонильного железа алюминием (1) из расчета остаточной концентрации 0,03 % и кальцием (2) из расчета остаточной концентрации 0,01 % при использовании различных типов углеродных материалов: а – антрацит; б – алмазный порошок (материал тигля – ZrO_2)

Fig. 7. Results of the viscometric study of dynamics of the melt formation with simultaneous carburization (0.1 % C) and deoxidation of carbonyl iron with aluminum (1) based on a residual concentration of 0.03 % and calcium (2) based on a residual concentration of 0.01 % using different types of carbon materials: а – anthracite; б – diamond powder (crucible material – ZrO_2)

существенно более высоким уровнем значений кинематической вязкости, чем в случае применения алюминия, что позволяет рассматривать его как более равновесное. При науглероживании антрацитом значительно сокращается и время релаксации внесенной неравновесности. Установленное различие, помимо показанного выше разного влияния раскислителей на структурное состояние расплава железа, может быть связано с тем, что кальций как более сильный раскислитель, нейтрализует влияние кислорода на процесс дезактивации поверхности частиц науглероживателя.

Вышеизложенное позволяет сделать заключение, что при одновременном раскислении и науглероживании с точки зрения формирования оптимального структурного состояния расплава при выборе материала для раскисления следует учитывать положительное влияние кальция, например, при технологии обработки металла карбидами.

Выводы

При формировании железоуглеродистого расплава оптимальным следует рассматривать науглероживание жидкого железа с преимущественно ГЦК-подобной структурой ближнего порядка. Этому может способствовать ввод углерода в состав шихты, форсированный нагрев и плавление с формированием расплава при значительном перегреве над температурой ликвидус.

На структурное состояние формируемого расплава при науглероживании железа большое влияние оказывает структура углеродного материала. При использовании углеродных материалов, подвергнутых графитации, целесообразно снижение доли аморфной фазы,

увеличение размера кристаллитов и степени графитации, повышение структурной однородности. В качестве других значимых факторов следует рассматривать характер связи гексагональных сеток и их пакетов, аллотропную модификацию углерода.

Выбор наилучшего материала для науглероживания существенно зависит от термодинамических условий формирования расплава. При науглероживании чистого железа наилучший результат показывает антрацит, в то время как при науглероживании высокоокисленного металла – графитированные материалы.

При одновременном раскислении и науглероживании с точки зрения формирования оптимального структурного состояния железоуглеродистого расплава следует учитывать положительное влияние частичной или полной замены алюминия на кальцийсодержащие материалы, в том числе карбид кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. Москва: Металлургия; 1984:208.
 2. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов. В кн.: *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов: Сборник трудов*. Москва: ИКЦ «Академкнига»; 2002:214–228.
 3. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Дегай А.С., Степанов А.И., Смирнов Л.А. Закономерности формирования расплавов на основе железа и металлургические резервы улучшения эксплуатационных свойств сталей. *Сталь*. 2010;(8):42–46.
- Burmasov S.P., Gudov A.G., Degai A.S., Stepanov A.I., Smirnov L.A. Formation of iron-based melts and scope

- for improvement in steel properties. *Steel in Translation*. 2010;40(8):741–745.
<https://doi.org/10.3103/S0967091210080127>
4. Зуев М.В., Бурмасов С.П., Степанов А.И., Гудов А.Г., Мурзин А.В., Житлухин Е.Г. Совершенствование технологии современного сталеплавильного производства на основе закономерностей формирования металлических расплавов. *Сталь*. 2013;(2):27–29.
Zuev M.V., Burmasov S.P., Stepanov A.I., Gudov A.G., Murzin A.V., Zhitlukhin E.G. Improvement in steel smelting by studying melt behavior. *Steel in Translation*. 2013;43(2):106–109.
<https://doi.org/10.3103/S0967091213020204>
 5. Гудов А.Г., Бурмасов С.П., Топоров В.А., Мурзин А.В. Развитие технологии электросталеплавильного производства на основе исследования неравновесности металлических расплавов. В кн.: *Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XVIII Международной конференции 24–27 сентября 2019 г., Екатеринбург, Первоуральск: В 2-х частях. Ч. 1.* Под ред. В.Е. Рощина. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ; 2019:3–25.
 6. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Житлухин Е.Г., Пархоменко И.П., Столбов Н.С. Направления снижения химической неоднородности непрерывнолитой трубной заготовки. *Сталь*. 2023;(8):23–28.
Burmasov S.P., Gudov A.G., Zhitlukhin E.G., Parkhomenko I.P., Stolbov N.S. Directions for reducing chemical heterogeneity of continually cast pipe blank. *Steel in Translation*. 2023;53(9):785–791.
<https://doi.org/10.3103/s0967091223090048>
 7. Филиппьев С.Н., Бурмасов С.П., Гудов А.Г. и др. Влияние технологии производства полупродукта на качество жидкого металла и эксплуатационные свойства рессорной стали. В кн.: *Сборник трудов XIII Международного конгресса сталеплавателей 12–18 октября 2014 г., Полевской.* Екатеринбург: ООО «Эза-принт»; 2014:82–87.
 8. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Смирнов Л.А. Структурные состояния расплава железа и его растворов с ванадием, кремнием и углеродом. *Теория и технология металлургического производства*. 2018;(1(24)):21–27.
Burmasov S.P., Gudov A.G., Smirnov L.A. Structural states of iron melt and its solutions with vanadium, silicon and carbon. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2018;(1(24)):21–27. (In Russ.).
 9. Фиалков А.С. Углеродистые материалы. Москва: Энергия; 1979:320.
 10. Вертман А.А., Самарин А.М. О кинетике растворения углерода в жидком железе. *Известия АН СССР. Металлы*. 1965;(1):46–54.
Vertman A.A., Samarin A.M. On the kinetics of carbon dissolution in liquid iron. *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1965;(1):46–54. (In Russ.).
 11. Шулепов С.В. Физика углеродистых материалов. Москва: Металлургия; 1972:256.
 12. Кураков Ю.И. Развитие взглядов на структуру высокометаморфизованных углей. *Известия вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. Приложение*. 2005;(6):100–107.
Kurakov Yu.I. Development of views on the structure of highly metamorphosed coals. *Izvestiya vuzov. Severo-kavkazskii region. Estestvennye nauki. Prilozhenie*. 2005;(6):100–107. (In Russ.).
 13. Крапошин В.С. Новый механизм растворения углерода в решетке аустенита при цементации стали и его поведение при мартенситном и перлитном превращениях аустенита. В кн.: *Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана*. 2011;(11):1–15.
 14. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Москва: Мир; 1965:265.
 15. Зуев М.В., Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Мурзин А.В., Кузякин В.Г. Исследование и оптимизация технологии науглероживания металла при выплавке стали с использованием полупродукта ДСП. *Сталь*. 2014;(6):25–30.
Zuev M.V., Burmasov S.P., Gudov A.G., Murzin A.V., Kuzyaikin V.G. Carburization of crude steel from a superpowerful arc furnace. *Steel in Translation*. 2014;44(6):433–438.
<https://doi.org/10.3103/S0967091214060187>
 16. Вертман А.А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок. *Физика и химия обработки материалов*. 1967;(3):132–141.
Vertman A.A. Microheterogeneity of metal melts and the problem of regulating the properties of castings. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 1967;(3):132–141. (In Russ.).
 17. Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Смирнов Л.А. О возможности повышения эксплуатационных свойств стали путем технологических воздействий на структурное состояние расплавов железа. В кн.: *Влияние свойств металлической матрицы на эксплуатационную стойкость рельсов: Сборник научных трудов*. Екатеринбург: ОАО «УИМ»; 2006:9–17.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Александр Геннадьевич Гудов, к.т.н., доцент кафедры «Металлургия железа и сплавов», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: a.g.gudov@urfu.ru

Сергей Петрович Бурмасов, к.т.н., доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: s.p.burmasov@urfu.ru

Леонид Андреевич Смирнов, академик РАН, д.т.н., профессор, научный руководитель, АО «Уральский институт металлов»
ORCID: 0000-0002-6324-4032
E-mail: secretar@uim-stavan.ru

Aleksandr G. Gudov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair “Metallurgy of Iron and Alloys”, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
E-mail: a.g.gudov@urfu.ru

Sergei P. Burmasov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
E-mail: s.p.burmasov@urfu.ru

Leonid A. Smirnov, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Scientific Director, JSC “Ural Institute of Metals”
ORCID: 0000-0002-6324-4032
E-mail: secretar@uim-stavan.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. Г. Гудов – планирование и проведение экспериментальных исследований, обобщение и анализ результатов, написание статьи.

С. П. Бурмасов – высокопрофессиональное консультирование и активное участие в постановке задач и обсуждении результатов исследования, выборе подходов к трактовке экспериментальных данных и оценке обоснованности выводов.

Л. А. Смирнов – высокопрофессиональное консультирование и активное участие в постановке задач и обсуждении результатов исследования, выборе подходов к трактовке экспериментальных данных и оценке обоснованности выводов.

A. G. Gudov – planning and conducting experiments, generalization and analysis of results, writing the text.

S. P. Burmasov – highly professional consulting and active participation in setting tasks and discussing research results, choosing approaches to interpreting experimental data and assessing the validity of conclusions.

L. A. Smirnov – highly professional consulting and active participation in setting tasks and discussing research results, choosing approaches to interpreting experimental data and assessing the validity of conclusions.

Поступила в редакцию 22.04.2025

После доработки 27.04.2025

Принята к публикации 06.06.2025

Received 22.04.2025

Revised 27.04.2025

Accepted 06.06.2025

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВPHYSICO-CHEMICAL BASICS
OF METALLURGICAL PROCESSES

УДК 532.13+546.73'27+546.73'28

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-517-525

Оригинальная статья
Original articleВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С КРЕМНИЕМ И БОРОМ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

Н. В. Олянина , А. Л. Бельтюков, В. И. Ладыанов

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН (Россия, 426067, Удмуртская Республика, Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34)

oljanina@mail.ru

Аннотация. Методом крутильных колебаний проведены исследования температурных (до 1700 °С) и концентрационных зависимостей вязкости жидких бинарных сплавов кобальта с кремнием и бором. Температурные зависимости вязкости жидкого кобальта и его расплавов с кремнием и бором (до 54 ат. % металлоида) имеют монотонный характер без каких-либо особенностей и хорошо описываются уравнением Аррениуса. Совпадение политерм вязкости, полученных в режиме нагрева и охлаждения, а также линейная зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры в переохлажденной области свидетельствуют о сохранении структуры жидкого сплава. Микронеоднородное строение расплавов Co–Si и Co–B (до 54 ат. % металлоида), связанное с образованием микрогруппировок на основе силицидов и боридов кобальта с более прочными внутренними связями, приводит к сложному виду концентрационных зависимостей их вязкости и энергии активации вязкого течения. В статье авторы обсуждают прогностические возможности уравнений Козлова-Романова-Петрова и Картау для описания концентрационных зависимостей вязкости жидких сплавов типа металл–металлоид. Рассмотрены особенности, связанные с применением этих уравнений к системам, в которых один из компонентов сплава (в данном случае бор в системе Co–B) при температурах расчета находится в твердом состоянии. Показано, что корректным способом решения проблемы является использование значения вязкости жидкого бора при его температуре плавления в качестве входного параметра для расчета изотерм вязкости расплавов системы Co–B. Уравнения Козлова-Романова-Петрова и Картау отличаются только коэффициентами перед энтальпией смещения расплава, физический смысл которых обсуждается в работе. Уравнение Козлова-Романова-Петрова может быть рекомендовано для прогнозирования концентрационных зависимостей вязкости жидких сплавов кобальта с кремнием и бором.

Ключевые слова: расплав, система Co–B, система Co–Si, вязкость, температурная зависимость вязкости, концентрационная зависимость вязкости, уравнение Аррениуса, уравнение Козлова-Романова-Петрова, уравнение Картау

Для цитирования: Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладыанов В.И. Вязкость жидких сплавов кобальта с кремнием и бором: эксперимент и расчет. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):517–525. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-517-525>

VISCOSITY OF LIQUID ALLOYS OF COBALT WITH SILICON AND BORON:
EXPERIMENT AND CALCULATION

N. V. Olyanina , A. L. Beltyukov, V. I. Ladyanov

Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (34 Tatyana Baramzina Str., Izhevsk, Udmurtian Republic 426067, Russian Federation)

oljanina@mail.ru

Abstract. The temperature (up to 1700 °C) and concentration dependences of the viscosity of liquid binary alloys of cobalt with silicon and boron were studied using an oscillating-cup method. The viscosity polytherms of liquid cobalt and its melts with silicon and boron (up to 54 at. % of the metalloid) are monotonous character without any anomalies and are well described by the Arrhenius equation. Coincidence of the viscosity polytherms obtained in the heating and cooling modes and linear dependence of the viscosity logarithm on the inverse absolute temperature in the supercooled region indicate the preservation of the liquid alloy structure. Microheterogeneous structure of Co–Si and Co–B melts (up to 54 at. % metalloid), associated with the formation of microgroups based on silicides and borides of cobalt with stronger internal bonds, leads to a complex form of concentration dependences of their viscosity and activation energy of viscous flow. The prognostic capabilities of the Kozlov-Romanov-Petrov and Kaptay equations for describing the concentration dependences of the viscosity of liquid metal-metalloid alloys are discussed. Features associated with the application of these equations to the systems in which one of the alloy components (in this case, boron in the Co–B system) is in the solid state at the calculation temperatures are considered. It is shown that the correct way to solve the problem is to use the viscosity value of liquid boron at its melting point as an input parameter for calculating the viscosity isotherms of the Co–B melts. The Kozlov-Romanov-Petrov and Kaptay equations differ only

in the coefficients before the melt mixing enthalpy, the physical meaning of which is discussed in the paper. The Kozlov-Romanov-Petrov equation can be recommended for predicting the concentration dependences of the viscosity of liquid alloys of cobalt with silicon and boron.

Keywords: melt, Co–B system, Co–Si system, viscosity, temperature dependence of viscosity, concentration dependence of viscosity, Arrhenius equation, Kozlov-Romanov-Petrov equation, Kaptay equation

For citation: Olyanina N.V., Beltyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscosity of liquid alloys of cobalt with silicon and boron: Experiment and calculation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):517–525. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-517-525>

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является важным физическим свойством жидкости, которое определяется межчастичным взаимодействием и связано с ее структурой. Поэтому вязкость часто используется для изучения строения высокотемпературных металлических расплавов. Особенно это актуально для систем металл–металлоид, для которых прямые дифракционные исследования проведены только на отдельных сплавах [1] или с небольшим перегревом над линией ликвидуса [2], а из-за смешения металлических и ковалентных типов связи использование методов моделирования для этих систем является до сих пор сложной задачей [3; 4].

Значения вязкости жидкости как физического свойства необходимы для многих металлургических процессов, связанных с жидким состоянием вещества [5 – 7]. Для прогнозирования вязкости многокомпонентных жидких сплавов используются уравнения, в частности уравнения Козлова-Романова-Петрова [8] и Картая [9], полученные с использованием термодинамического подхода. Необходимыми входными данными в уравнениях являются значения вязкости жидких чистых компонентов, которые составляют расплав, и энтальпии образования жидкого сплава. Указанные уравнения, согласно работе [10], хорошо прогнозируют концентрационные зависимости вязкости жидких сплавов с разными диаграммами состояния. Однако апробация проведена в основном на системах типа металл–металл. В состав же многих перспективных материалов входят металлоиды, а также элементы с высокой температурой плавления, такие как бор, тантал, ниобий. Наличие тугоплавких элементов затрудняет их применение к таким системам, поскольку расчет вязкости проводится при температурах, когда эти элементы находятся в твердом состоянии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований вязкости жидких сплавов систем Co–Si и Co–B и проведен анализ применимости уравнений Козлова-Романова-Петрова и Картая для прогнозирования их концентрационной зависимости.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Лигатуры Co–Si и Co–B (54 ат. % металлоида) выплавляли в вакуумной печи сопротивления сплавлением порошка кобальта марки ПК-1у по ГОСТ 9721–79 (массовое содержание кобальта не менее 99,35 %;

основные примеси, мас. %: менее 0,2 Fe; 0,4 Ni; 0,02 Si и C; 0,04 Cu) с монокристаллическим кремнием (99,9999 мас. % Si) или аморфным бором по ТУ 113–12–132–83 (94 мас. % B; основные примеси, мас. %: 0,23 Fe; 0,1 Si) в корундовом тигле при давлении 10^{-2} Па, температуре 1550 °C и выдержке 20 мин. Образцы необходимого состава получали сплавлением кобальта марки К0 по ГОСТ 123–2008 (массовое содержание кобальта не менее 99,98 %; основные примеси, мас. %: менее 0,003 Fe; менее 0,005 Ni и C; до 0,001 Si, Cu, Mg, Zn и Al) и лигатур Co–Si или Co–B в печи вискозиметра до проведения измерения по вязкости.

Кинематическую вязкость (ν) жидких сплавов измеряли на автоматизированной установке [11] методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в варианте Швидковского [12]. Эксперименты проводили в защитной атмосфере гелия марки А с предварительным вакуумированием рабочей камеры до давления 10^{-2} Па. Измерения вязкости осуществляли в режиме нагрева и последующего охлаждения со ступенчатым изменением температуры с шагом 20 – 30 °C после изотермических выдержек на каждой температуре в течение 10 мин. Исследования проводили в цилиндрических тиглях из Al_2O_3 с двумя торцевыми поверхностями трения (дно тигля и крышка на поверхности расплава). Для создания второй торцевой поверхности в тигель поверх образца устанавливали крышку с внешним диаметром на 0,5 – 0,8 мм меньше внутреннего диаметра тигля. Конструкция крышки [13; 14] позволяет ей свободно перемещаться вдоль вертикальной оси тигля и двигаться вместе с ним при возникновении крутильных колебаний подвесной системы. Применение двух торцевых поверхностей трения позволяет учесть неопределенности, которые вносят в расчет вязкости возможность образования оксидной пленки на поверхности расплава [13; 15] и эффект смачивания жидким металлом стенок тигля (наличие мениска) [16; 17]. Перед проведением измерений вязкости образцы подвергались переплаву при 1680 °C в течение 10 мин. Это позволяет исключить влияние на результаты измерения необратимых процессов, обусловленных сплавлением исходных шихтовых материалов. Общая ошибка определения вязкости для доверительной вероятности 0,95 не превышает 4 % при ошибке единичного эксперимента 1,5 %. Расчет ошибок проведен по методике, описанной в работе [11].

Для вычисления динамической вязкости (η) использовались литературные данные по плотности [18 – 20].

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ

Уравнение Козлова-Романова-Петрова [8] было выведено в рамках теории осцилляторных жидкостей путем соотношения колебательных движений атомов со свободной энергией раствора с помощью приближения Эйнштейна и имеет следующий вид:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 - \frac{\Delta H}{3RT}, \quad (1)$$

где η и η_i – динамическая вязкость расплава и его чистых компонентов ($i = 1, 2$) соответственно; x_i – мольная доля компонента i в сплаве; ΔH – интегральная энтальпия образования (смещения) расплава; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Уравнение Картая [9] является модификацией уравнения Эйринга [21] на многокомпонентные сплавы и имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{hN_A}{\sum_{i=1}^2 (x_i V_i) + V^E} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^2 (x_i \Delta G_i^*) - \alpha \Delta H}{RT} \right), \quad (2)$$

где V_i – молярный объем чистого компонента i в жидком состоянии ($V_i = M_i/\rho_i$, где ρ_i – плотность чистого компонента i в жидком состоянии, M_i – молярная масса компонента i в сплаве); V^E – избыточный молярный объем при образовании сплава, которым для упрощения пренебрегаем; $\alpha = 0,155 \pm 0,015$ – параметр, полученный из отношения энергии активации вязкого течения чистых

жидких металлов к их энергии когезии при температуре плавления; ΔG_i^* – свободная энергия активации вязкого течения чистого компонента i в жидком состоянии, которая рассчитывается по измеренной вязкости чистого компонента i при определенной температуре по следующей формуле:

$$\Delta G_i^* = RT \ln \left(\frac{\eta_i V_i}{hN_A} \right).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования кинематической вязкости расплавов систем Co–B (37 составов) и Co–Si (24 состава) в интервале от 0 до 54 ат. % металлоида. Типичные температурные зависимости вязкости представлены на рис. 1, 2. Политермы вязкости не имеют каких-либо особенностей и хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса:

$$\eta = A \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right), \quad (3)$$

где A – постоянная; E_a – энергия активации вязкого течения. При повторных экспериментах полученные данные воспроизводятся в пределах погрешности измерения (рис. 2). Отсутствие различий в значениях вязкости, полученных в режиме нагрева и охлаждения, а также линейная зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры в переохлажденной области свидетельствуют о сохранении структуры жидкого сплава в исследованном интервале температур.

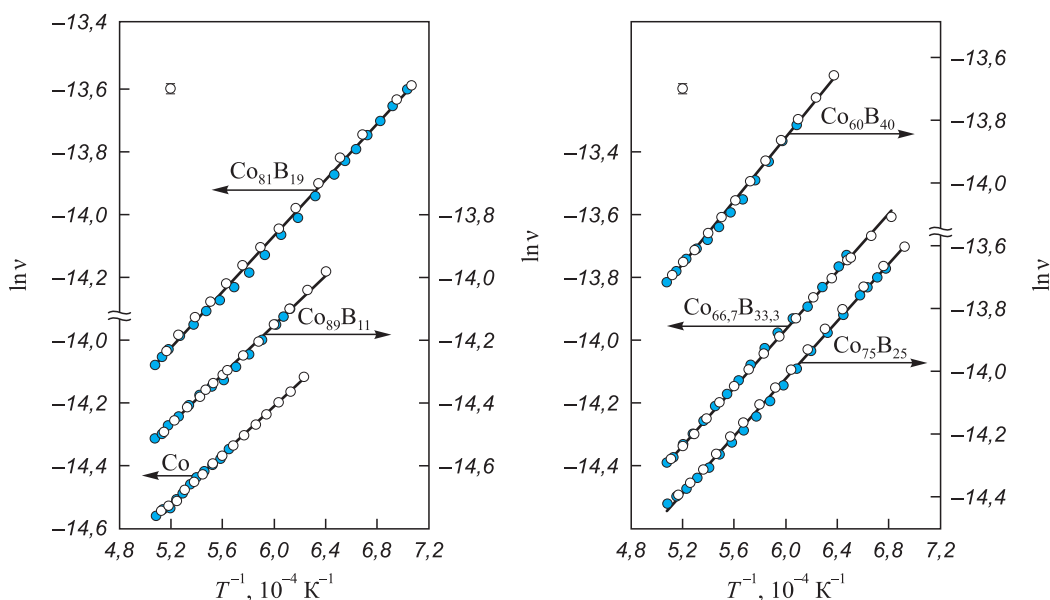


Рис. 1. Политермы вязкости в координатах $\ln \eta - T^{-1}$ расплавов системы Co–B (ат. %) в режиме нагрева (●) и последующего охлаждения (○). На графике приведена погрешность единичного эксперимента 1,5 %

Fig. 1. Viscosity polytherms in $\ln \eta - T^{-1}$ coordinates of the Co–B (at. %) melts in heating (●) and subsequent cooling (○) mode. The graph shows the error of a single experiment of 1.5 %

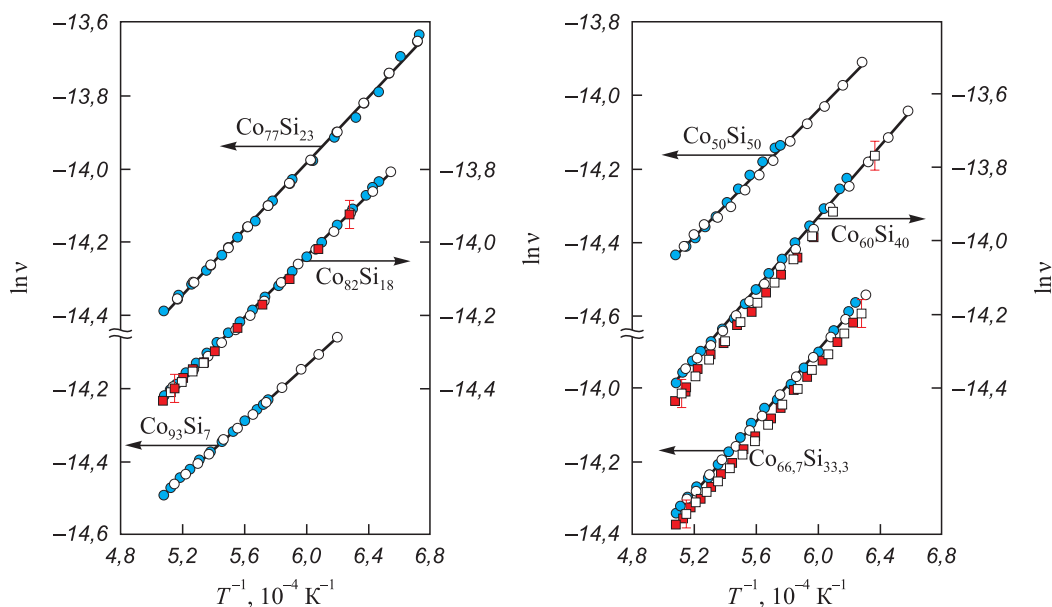


Рис. 2. Политермы вязкости в координатах $\ln \nu - T^{-1}$ расплавов системы Co–Si (ат. %) в режиме нагрева (●, ■) и последующего охлаждения (○, □), где ●, ○ – первый образец; ■, □ – второй образец. На графике приведена общая погрешность 4 %

Fig. 2. Viscosity polytherms in $\ln \nu - T^{-1}$ coordinates of the Co–Si (at. %) melts in heating (●, ■) and subsequent cooling (○, □) mode, where ●, ○ is the first sample, and ■, □ is the second sample. The graph shows a total error of 4 %

По полученным температурным зависимостям вязкости были рассчитаны концентрационные зависимости вязкости жидких сплавов систем Co–Si и Co–B (рис. 3, 4). Изотермы вязкости и энергии активации вязкого течения жидких сплавов кобальта с кремнием и бором имеют немонотонный куполообразный вид, что является косвенным подтверждением структурных изменений, происходящих в расплаве при изменении содержания металлоида. Наличие максимума на концентрационной зависимости вязкости обусловлено образованием атомных микрогруппировок из атомов

разного сорта, упорядоченных предположительно по типу химических соединений [22].

Поскольку максимум на изотерме вязкости системы Co–Si совпадает с существованием силицида Co_2Si на диаграмме состояния, то, вероятно, в расплавах при содержании 30 – 35 ат. % Si реализуется упорядочение по типу этого соединения. При содержании кремния менее 30 и более 35 ат. % расплавы имеют микрогруппировочное строение, т. е. при содержании кремния менее 30 ат. % в расплаве, кроме микрогруппировок типа соединения Co_2Si , присутствуют области, состоя-

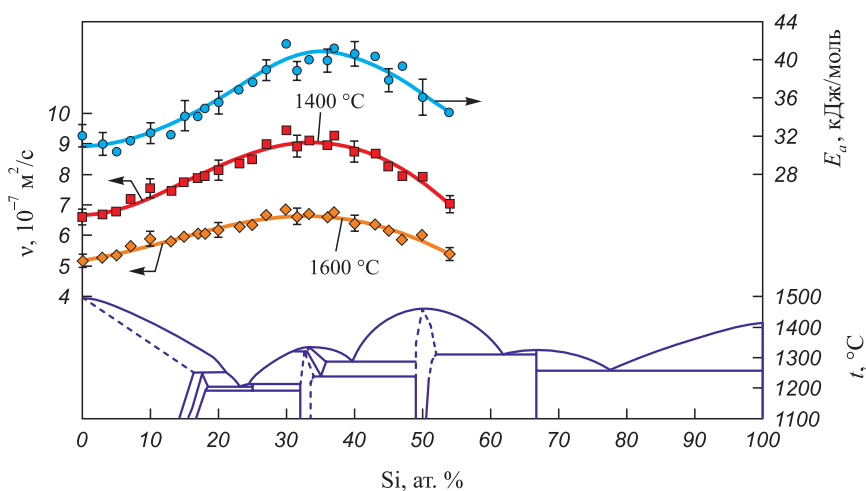


Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов системы Co–Si. Приведен фрагмент диаграммы состояния системы Co–Si по данным работы [23]

Fig. 3. Concentration dependences of kinematic viscosity and activation energy of viscous flow of the Co–Si melts. A part of the phase diagram of the Co–Si system is given according to the data from [23]

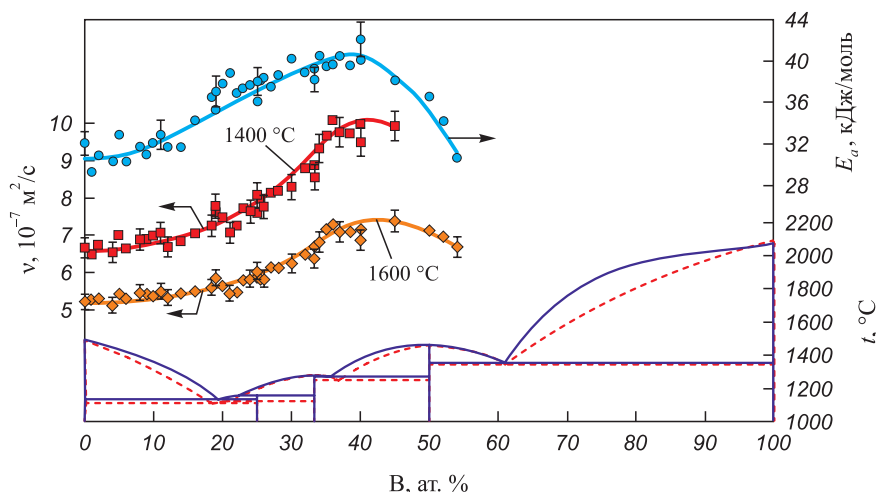


Рис. 4. Концентрационные зависимости кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов системы Co–B. Приведены фрагменты диаграммы состояния системы Co–B по данным работ [24] (—) и [25] (---)

Fig. 4. Concentration dependences of a kinematic viscosity and activation energy of viscous flow of the Co–B melts. The parts of the phase diagram of the Co–B system is given according to the data from [24] (—) and [25] (---)

щие преимущественно из атомов кобальта, а при содержании кремния более 35 ат. % – микрогруппировки с большим содержанием кремния, например, типа соединения CoSi.

Вязкость расплавов системы Co–B в области составов от 0 до 20 ат. % B мало изменяется с содержанием бора, что, по-видимому, связано с реализацией в расплаве ближнего упорядочения по типу твердого раствора. Рост значений ν и E_a при увеличении содержания бора в расплаве выше 20 ат. % также обусловлен образованием атомных микрогруппировок из атомов разного сорта, упорядоченных предположительно по типу химического соединения. Однако в данной системе корреляции между максимумом изотерм вязкости и стехиометрией соединений на диаграмме состояния не наблюдается.

Монотонный экспоненциальный характер поли-терм вязкости без гистерезиса, а также сохранение вида изотермы вязкости при нагреве указывают на отсутствие существенных изменений структуры расплавов при их нагреве. Можно полагать, что атомные микрогруппировки типа силицидов и боридов кобальта сохраняются в расплаве во всем исследованном интервале температур.

На рис. 5 приведены результаты расчетов концентрационной зависимости вязкости расплавов системы Co–Si. Необходимые данные по энтальпии смешения расплава и значение вязкости жидкого кремния взяты из работ [26; 27]. Из рис. 5 видно, что уравнение Козлова-Романова-Петрова прогнозирует не только близкие к экспериментальным данным значения вязкости, но и куполообразное поведение вязкости с концентрацией. Максимальное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составляет +11 %.

Уравнение (2) было приведено к следующему виду:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 - \frac{(0,155 \pm 0,015) \Delta H}{3RT}. \quad (4)$$

Для этого использовалось разложение $\ln V_i = V_i - 1$ и $V^E = 0$. Пренебрежение избыточным молярным объемом при образовании сплава было реализовано в работе [8] при выводе уравнения Козлова-Романова-Петрова. Таким образом, уравнения Козлова-Романова-

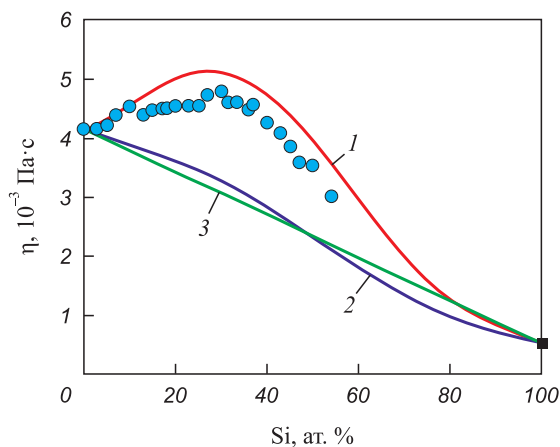


Рис. 5. Результаты расчета концентрационной зависимости динамической вязкости (η) расплавов системы Co–Si при 1600 °C по уравнениям:

1 – Козлова-Романова-Петрова (уравнение (1));

2 – Картая (уравнение (4));

3 – аддитивная зависимость вязкости ($\eta_{add} = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2$);

● – экспериментальные данные; ■ – экспериментальные данные для чистого кремния по данным работы [27]

Fig. 5. Calculation results for concentration dependence of dynamic viscosity (η) of the Co–Si melts at 1600 °C obtained using equations:

1 – Kozlov-Romanov-Petrov (eq. 1);

2 – Kaptay (eq. 4);

3 – additive dependence of viscosity ($\eta_{add} = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2$);

● – our experimental data; ■ – experimental data for pure silicon [27]

Петрова и Картау имеют схожий вид, различаясь лишь коэффициентом перед ΔH . При выводе уравнения (1) предполагалось, что в первом приближении основным движением атомов в металлическом расплаве остаются простые трехмерные колебания, поэтому коэффициент перед ΔH равен $1/3$. В уравнении Картау коэффициент равен $1/6,5$ и может быть получен, если учесть кроме трех колебательных степеней свободы еще и три вращательные степени для нелинейной молекулы. При выводе уравнения (2) предполагалось, что только малая доля энергии когезии (энтальпии) тратится во время вязкого течения, поэтому параметр α равен $\Delta Z/Z$, где ΔZ – число разорванных связей во время вязкого течения, Z – среднее координационное число для расплава. Таким образом, $\Delta Z/Z = 1/3$ согласно уравнению Козлова-Романова-Петрова, $\Delta Z/Z = 1/6,5$ согласно уравнению Картау. Авторы работы [28] пришли к выводу, что при движении плотноупакованной жидкости ($Z = 12$) разрываются три связи, т. е. $\Delta Z/Z = 3/12 = 1/4$. Полученный коэффициент близок к коэффициенту, который был получен в уравнении Козлова-Романова-Петрова и это уравнение наилучшим образом прогнозирует концентрационную зависимость вязкости расплавов системы Co–Si (рис. 5). Полученные результаты также согласуются с тем, что жидкий кобальт и расплавы Co–Si (до 40 ат. % Si), согласно дифракционным исследованиям [2], имеют плотную упаковку атомов.

При проведении расчета концентрационной зависимости вязкости расплавов системы Co–B возникли две проблемы, связанные с очень высокой температурой плавления ($t_m \sim 2075^\circ\text{C}$) второго чистого компонента, т. е. бора, по отношению к температуре, при которой проводится расчет. Первая заключается в выборе значений динамической вязкости чистого бора (η_B) и его плотности (ρ_B), необходимой при вычислении молярного объема сплава. Возможно два варианта ее разрешения: первый вариант – η_B и ρ_B присвоить значения вязкости и плотности жидкого бора при его температуре плавления, т. е. $\eta_B = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ [29], $\rho_B = 2170 \pm 43 \text{ кг/м}^3$ [30]; второй вариант – экстраполировать по уравнению (3) политерму вязкости [29] и линейным уравнением политерму плотности [30] жидкого бора до температуры 1627°C , при которой рассчитывается изотерма бинарной системы (переохлажденный жидкий бор), тогда $\eta_B = (10 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $\rho_B = 2285 \pm 46 \text{ кг/м}^3$. Вторая проблема заключается в выборе концентрационной зависимости энтальпии смешения (ΔH) расплавов системы Co–B со стандартными состояниями «кристаллический бор – жидкий кобальт» [31], либо «жидкий переохлажденный бор – жидкий кобальт» [32].

Результаты варьирования значений динамической вязкости бора и энтальпии смешения на прогностические возможности уравнений представлены на рис. 6. Применение при вычислении изотерм вязкости для переохлажденного до 1627°C жидкого бора приводит

к неправильному ходу аддитивной зависимости вязкости системы Co–B (рис. 6, в, з). Поскольку расплавы Co–B характеризуются сильным взаимодействием между атомами разного сорта [33], в данной системе следует ожидать положительное отклонение изотермы вязкости от аддитивной зависимости, соответствующей

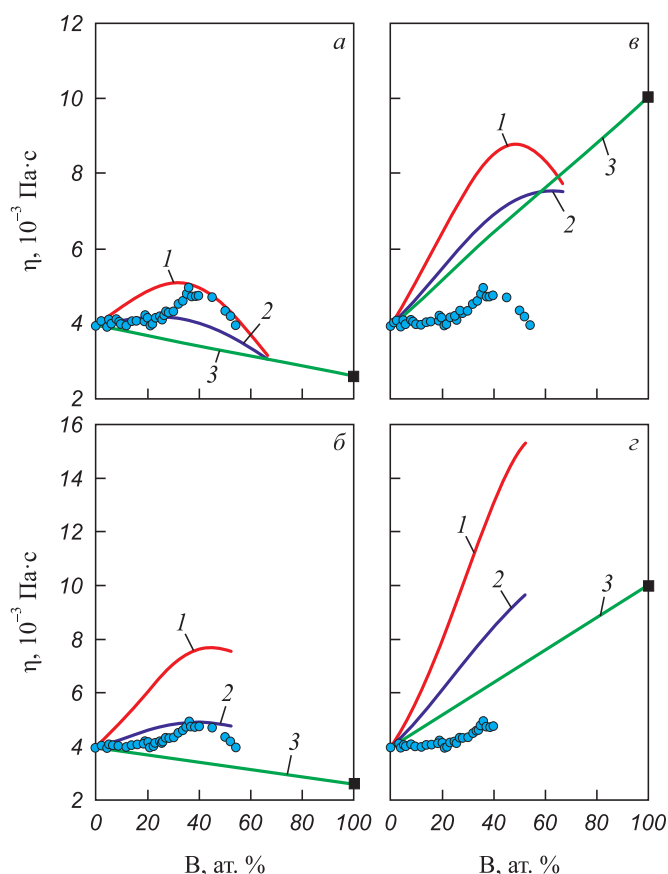


Рис. 6. Результаты расчета концентрационной зависимости динамической вязкости расплавов системы Co–B при 1627°C по уравнениям:

1 – Козлова-Романова-Петрова (уравнение (1));

2 – Картау (уравнение (4));

3 – аддитивная зависимость вязкости ($\eta_{add} = x_1\eta_1 + x_2\eta_2$);

● – экспериментальные данные;

■ – экспериментальные данные для чистого бора.

Для расчета использовались следующие входные данные:

а – ΔH из [31] и $\eta_B = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

б – ΔH из [32] и $\eta_B = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

в – ΔH из [31] и $\eta_B = (10 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

з – ΔH из [32] и $\eta_B = (10 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$

Fig. 6. Calculation results for concentration dependence of dynamic viscosity (η) of the Co–B melts at 1627°C obtained using equations:

1 – Kozlov-Romanov-Petrov (eq. 1);

2 – Kaptay (eq. 4);

3 – additive dependence of viscosity ($\eta_{add} = x_1\eta_1 + x_2\eta_2$);

● – our experimental data;

■ – experimental data for pure boron.

The following input data were used for calculation:

а – ΔH from [31] and $\eta_B = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

б – ΔH from [32] and $\eta_B = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

в – ΔH from [31] and $\eta_B = (10 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$;

з – ΔH from [32] and $\eta_B = (10 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$

идеальному раствору. Использование при расчете концентрационных зависимостей значения вязкости жидкого бора при его температуре плавления дает корректную аддитивную зависимость вязкости по отношению к изотерме, полученной в эксперименте (рис. 6, а, б). Такой подход может быть полезен и для других систем, в которых компоненты имеют существенные отличия в значениях температуры плавления.

Из рис. 6 видно, что наиболее близкое совпадение рассчитанных изотерм вязкости с экспериментальной получено при использовании в расчетах значений вязкости жидкого бора при его температуре плавления и энтальпии смешения со стандартным состоянием «кристаллический бор – жидкий кобальт» (рис. 6, а). При этом уравнение Картая дает хорошее согласие с экспериментом до 20 ат. % В, а уравнение Козлова-Романова-Петрова в области от 40 до 54 ат. %. Отклонение от эксперимента прогнозируемых значений вязкости по уравнению Картая составляет –16 %, а по уравнению Козлова-Романова-Петрова +17 %.

Несмотря на все трудности в выборе значений параметров для расчета концентрационных зависимостей вязкости расплавов системы Co–В, уравнения Козлова-Романова-Петрова и Картая прогнозируют вполне реальные значения вязкости. Предлагается применять эти уравнения для прогнозирования изотерм вязкости жидкой системы, поскольку они имеют простой вид, а необходимые параметры можно найти в соответствующих справочниках.

Выводы

Проведены исследования методом крутильных колебаний кинематической вязкости жидкого кобальта и его бинарных расплавов с кремнием и бором в широких температурном (до 1700 °С) и концентрационном (от 0 до 54 ат. % металлоида) интервалах.

Температурные зависимости вязкости жидкого кобальта и его бинарных расплавов с кремнием и бором с содержанием металлоида до 54 ат. %, полученные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают (гистерезис отсутствует), имеют монотонный характер и хорошо описываются уравнением Аррениуса. Экспоненциальный характер поведения политейм вязкости указывает на сохранение структуры жидких сплавов как в жидком, так и в переохлажденном состояниях.

Концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов системы Co–Si и Co–В имеют сложный немонотонный куполообразный вид с максимальными значениями при 35 ат. % Si и 40 ат. % В. Немонотонный характер изотерм указывает на структурные изменения, происходящие в расплаве при изменении его состава.

Впервые проведены расчеты концентрационных зависимостей вязкости высокотемпературных расплавов систем типа металл–металлоид по уравнениям

с термодинамическими величинами. Установлено, что концентрационную зависимость вязкости расплавов систем Co–Si и Co–В наилучшим способом прогнозирует уравнение Козлова-Романова-Петрова с максимальным отклонением от экспериментальных данных на 11 и 17 % соответственно. Предложен способ применения таких уравнений для прогнозирования изотерм вязкости жидкой системы, компоненты которой обладают существенно различными температурами плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Gruner S., Marczinke J., Hennet L., Hoyer W., Cuello G.J. On the atomic structure of liquid Ni–Si alloys: A neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009;21(38):385403. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/38/385403>
2. Роик А.С., Сокольский В.Э., Казимиров В.П. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Co–Si. *Расплавы*. 2003;(6):69–69. Roik A.S., Sokol'skii V.E., Kazimirov V.P. X-ray diffraction investigation molten Co–Si system. *Rasplavy*. 2003;(6): 69–69. (In Russ.).
3. Wang H.P., Wei B. Thermophysical property of undercooled liquid binary alloy composed of metallic and semiconductor elements. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008;42(3):035414. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/42/3/035414>
4. Sun H., Zhang C., Tang L., Wang R., Xia W., Wang C.Z. Molecular dynamics simulation of Fe–Si alloys using a neural network machine learning potential. *Physical Review B*. 2023;107(22):224301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.224301>
5. Ravi K.R., Pillai R.M., Amaranathan K.R., Pai B.C., Chakraborty M. Fluidity of aluminum alloys and composites: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;456(1–2): 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.038>
6. Parthiban R., Stoica M., Kaban I., Kumar R., Eckert J. Viscosity and fragility of the supercooled liquids and melts from the Fe–Co–B–Si–Nb and Fe–Mo–P–C–B–Si glass-forming alloy systems. *Intermetallics*. 2015;66:48–55. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.016>
7. Shi R., Luo A.A. Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials. *Calphad*. 2018;62:1–17. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.04.009>
8. Козлов Л.Я., Романов Л.М., Петров Н.Н. Прогнозирование вязкости многокомпонентных металлических расплавов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1983;26(3):7–11. Kozlov L.Ya., Romanov L.M., Petrov N.N. Prediction of viscosity of multicomponent metallic melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1983;26(3):7–11. (In Russ.).
9. Kaptay G. A new equation to estimate the concentration dependence of the viscosity of liquid metallic alloys from the heat of mixing data. In: *Proceedings of microCAD 2003 conference, Section C: Metallurgy, March 6–7, 2003, Miskolc*. Miskolc: University of Miskolc; 2003:23–28.

10. Gąsior W. Viscosity modeling of binary alloys: Comparative studies. *Calphad*. 2014;44:119–128.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.007>
11. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов. *Приборы и техника эксперимента*. 2008;(20):155–161.
Bel'tyukov A.L., Lad'yanov V.I. An automated setup for determining the kinematic viscosity of metal melts. *Instruments and Experimental Techniques*. 2008;51:304–310.
<https://doi.org/10.1134/S0020441208020279>
12. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. Москва: Гостехиздат; 1955:208.
13. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ методом крутильных колебаний. *Расплавы*. 2012;(2):83–90.
Olyanina N.V., Bel'tyukov A.L., Goncharov O.Yu., Lad'yanov V.I. Influence of surface film on results of measuring the viscosity of $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ melt by method of torsional vibrations. *Raspilavy*. 2012;(2):83–90. (In Russ.).
14. Beltyukov A., Olyanina N., Ladyanov V. The viscosity of liquid Co-Si-B alloys. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;281:204–215.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.064>
15. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Олянина Н.В. Об особенностях измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний. *Расплавы*. 2009;(6):19–27.
Bel'tyukov A.L., Lad'yanov V.I., Olyanina N.V. About of characteristic properties of measurement of stickiness metallic melts by method of torsional vibration. *Raspilavy*. 2009;(6):19–27. (In Russ.).
16. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. О вязкости жидких сплавов кобальта с бором и кремнием. *Химическая физика и мезоскопия*. 2019;21(1):55–64.
<https://doi.org/10.15350/17270529.2019.1.8>
Olyanina N.V., Beltyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscosity of liquid alloys of cobalt with boron and silicon. *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2019;21(1):55–64. (In Russ.).
<https://doi.org/10.15350/17270529.2019.1.8>
17. Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И. Особенности измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний. *Расплавы*. 2016;(2):176–184.
Bel'tyukov A.L., Olyanina N.V., Lad'yanov V.I. Torsional vibration measurement of the viscosity of a metallic melt. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016;2016:156–161.
<https://doi.org/10.1134/S0036029516020026>
18. Штернер С.Р., Довгопол С.П. Плотность, электросопротивление и ближний порядок расплавов Co-B и Ni-B. *Украинский физический журнал*. 1983;28(6):858–861.
Shterner S.R., Dovgopol S.P. Density, electric resistance and short-range order of Co-B and Ni-B melts. *Ukrainskii fizicheskii zhurnal*. 1983;28(6):858–861. (In Russ.).
19. Тавадзе Ф.Н., Байрамашвили И.А., Хантадзе Д.В. Поверхностное натяжение и строение расплавленных боридов железа, кобальта и никеля. *ДАН СССР*. 1965;162(1):67–69.
Tavadze F.N., Bairamashvili I.A., Khantadze D.V. Surface tension and structure of molten borides of iron, cobalt and nickel. *Soviet Physics Doklady*. 1965;162(1):67–69. (In Russ.).
20. Гельд П.В., Гертман Ю.М. Плотности жидких сплавов кремния с кобальтом и никелем. *Физика металлов и металловедение*. 1961;12(1):47–50.
Geld P.V., Gertman Yu.M. Densities of liquid alloys of silicon with cobalt and nickel. *Physics of Metals and Metallography*. 1961;12(1):47–50. (In Russ.).
21. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления. Пер. с англ. Москва: Иностранная литература; 1948:583.
22. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. Пер. с англ. Москва: Металлургия; 1972:247
Wilson J.R. The structure of liquid metals and alloys. *Metallurgical Reviews*. 1965;10(1):381–590.
<http://dx.doi.org/10.1179/mtlr.1965.10.1.381>
23. Ishida K., Nishizawa T., Schlesinger M.E. The Co-Si (cobalt-silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991;12(5):578–586. <https://doi.org/10.1007/BF02645074>
24. Du Y., Schuster J., Chang Y.A., Jin Z., Huang B.Y. A thermodynamic description of the B-Co system: Modeling and experiment. *International Journal of Materials Research*. 2002;93(11):1157–1163.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2002-0198>
25. Liao P.K., Spear K.E. The B-Co (boron-cobalt) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1988;9(4):452–457.
<https://doi.org/10.1007/BF02881866>
26. Chart T.G. Thermochemical data for transition metal-silicon systems. *High Temperatures-High Pressures*. 1973;5(3):241–252.
27. Sato Y., Kameda Y., Nagasawa T., Sakamoto T., Moriguchi S., Yamamura T., Waseda Y. Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement. *Journal of Crystal Growth*. 2003;249(3–4):404–415.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02153-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02153-X)
28. Takahira N. Influence of enthalpy changes on the temperature dependency of the viscosity of pure liquid metals. *ISIJ International*. 2015;55(10):2247–2251.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-214>
29. Okada J.T., Ishikawa T., Watanabe Yu., Paradis P.F., Watanabe Ya., Kimura K. Viscosity of liquid boron. *Physical Review B*. 2010;81(14):140201(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140201>
30. Paradis P.F., Ishikawa T., Yoda S. Noncontact density measurements of liquid, undercooled, and high temperature solid boron. *Applied Physics Letters*. 2005;86(15):151901.
<https://doi.org/10.1063/1.1900954>
31. Franke P., Neuschütz D. B-Co (boron-cobalt). In: *Thermodynamic Properties of Inorganic Materials. Binary systems. Part 2: Elements and Binary Systems from B-C to Cr-Zr*. Berlin: Springer Materials; 2004;19B2:1–3.
https://doi.org/10.1007/10757405_3
32. Witusiewicz V.T. Thermodynamic properties of liquid alloys of 3d transition metals with metalloids (silicon, carbon and boron). *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;203:103–116. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90720-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90720-X)
33. Мудрый С.И. Структура расплавов системы Co-B. *Неорганические материалы*. 1998;34(1):43–44.
Mudryi S.I. Structure of Co-B melts. *Inorganic Materials*. 1998;34(1):43–44. (In Russ.).

Сведения об авторах

Information about the Authors

Наталья Владимировна Олянина, к.ф.-м.н., научный сотрудник, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-5344-4815

E-mail: oljanina@mail.ru

Анатолий Леонидович Бельтюков, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-5764-454X

E-mail: albeltyukov@udman.ru

Владимир Иванович Ладьянов, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, руководитель научного центра металлургической физики и материаловедения, Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-7751-1007

E-mail: vilad@udman.ru

Natalia V. Olyanina, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research Associate, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-5344-4815

E-mail: oljanina@mail.ru

Anatoly L. Beltyukov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-5764-454X

E-mail: albeltyukov@udman.ru

Vladimir I. Ladyanov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Head of Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-7751-1007

E-mail: vilad@udman.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Н. В. Олянина – проведение экспериментальных исследований и расчетов, литературный обзор, написание исходного текста.

А. Л. Бельтюков – проведение экспериментальных исследований, доработка текста, формирование итоговых выводов.

В. И. Ладьянов – постановка задачи исследований, корректировка и редактирование статьи.

N. V. Olyanina – conducting experimental research and calculations, literary review, writing the draft.

A. L. Beltyukov – conducting experimental research, follow-on revision of the text, formation of the final conclusions.

V. I. Ladyanov – setting the research task, correcting and editing the article.

Поступила в редакцию 24.04.2025

После доработки 19.05.2025

Принята к публикации 06.06.2025

Received 24.04.2025

Revised 19.05.2025

Accepted 06.06.2025



УДК 669.187.28

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-526-533



Оригинальная статья

Original article

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМФОТЕРНЫХ ОКСИДОВ В ШЛАКЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕНТИЛЬНОГО ЭФФЕКТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ

А. В. Сивцов¹, О. Ю. Шешуков^{1, 2}, Д. К. Егизарьян^{1, 2},
М. М. Цымбалист¹, П. П. Орлов²

¹ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

✉ avari@mail.ru

Аннотация. Приведены экспериментальные данные по влиянию содержания амфотерных оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 в металлургических шлаках на их свойства. Отмечено, что в роли критерия оценки основности шлака могут выступать параметры вентильного эффекта электрической дуги – постоянная составляющая напряжения дуги или постоянная составляющая тока электрода. Показано, что до содержания в шлаке 18 мас. % оксид алюминия проявляет преимущественно основные свойства, а свыше – кислотные. Для Fe_2O_3 таким пороговым значением служит содержание 20 мас. %. Полученные данные позволяют более обоснованно проводить корректировку шлакового режима плавки. В частности, для имеющейся на металлургических предприятиях тенденции по замене плавикового шпата при внепечной обработке стали на иные разжижители шлака эти данные позволяют определить предел содержания оксида алюминия, при котором не будут ухудшаться условия рафинирования металла от серы. Для дуговых сталеплавильных печей данная методика выступает одним из вариантов неконтактной оперативной оценки состояния ванны металла, качества вспенивания шлака для укрытия дуг и степени окисленности металла в конце плавки и готовности его к выпуску. Применение постоянных составляющих напряжения дуги и тока в электроде для оперативного контроля склонности амфотерных оксидов к основным или кислотным свойствам по ходу плавки в промышленных условиях не представляется возможным из-за большого количества и разнонаправленного влияния составляющих шлака компонентов. Тем не менее данная методика будет полезна при ее использовании в целях управления технологическим процессом выплавки стали в моделях цифровых двойников и сопутствующим им базам данных.

Ключевые слова: сталь, шлак, окисленность, основность, амфотерность, электрическая дуга, постоянная составляющая напряжения, дуговая электропечь, шлаковый режим

Благодарности: Работа выполнена в рамках бюджетного задания Института металлургии УРО РАН.

Для цитирования: Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Егизарьян Д.К., Цымбалист М.М., Орлов П.П. Влияние содержания амфотерных оксидов в шлаке на характеристики вентильного эффекта электрической дуги. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):526–533.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-526-533>

INFLUENCE OF AMPHOTERIC OXIDES CONTENT ON VALVE EFFECT CHARACTERISTICS OF ELECTRIC ARC

A. V. Sivtsov¹, O. Yu. Sheshukov^{1, 2}, D. K. Egiazaryan^{1, 2} ,
M. M. Tsymbalist¹, P. P. Orlov²

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

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

 avari@mail.ru

Abstract. The paper presents the experimental data on the effect of amphoteric oxides content (Al_2O_3 and Fe_2O_3) in slags on the metallurgical slags properties. It is noted that the parameters of the electric arc valve effect, such as the constant component of the arc voltage or the constant component of the electrode current, can act as a criterion for assessing the slag basicity. Up to a slag content of 18 wt. %, aluminum oxide exhibits mainly basic properties, and above that, acidic properties. For Fe_2O_3 , the threshold value is the content of 20 wt. %. The data obtained make it possible to more reasonably adjust the smelting slag mode. In particular, for the current trend on metallurgical enterprises to replace fluorspar in the out-of-furnace steel processing with other slag liquefiers, these data allow to determine the limit of aluminum oxide content at which the conditions of metal refining from sulfur will not be degraded. For arc steelmaking furnaces, this technique is one of the options for non-contact operational assessment of the metal bath state, the foaming slag quality to cover the arcs, and the metal oxidation degree at the melting end and its readiness for tapping. The use of constant components of the arc voltage and current in the electrode for operational control of the tendency of amphoteric oxides to basic or acidic properties during melting in industrial conditions is not possible due to a large number and multidirectional influence of the slag components. Nevertheless, this technique will be useful in control of steelmaking technological process with digital twin models and their accompanying databases.

Keywords: steel, slag, oxidation, basicity, amphotericity, electric arc, component of constant voltage, electric arc furnace, slag mode

Acknowledgements: The work was performed within the framework of the budget assignment of the Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Egiazaryan D.K., Tsymbalist M.M., Orlov P.P. Influence of amphoteric oxides content on valve effect characteristics of electric arc. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):526–533. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-526-533>

ВВЕДЕНИЕ

Повышение качества стали является одной из основных задач электросталеплавильного производства. Параметры шлакового режима – состав, вязкость, количество и скорость формирования шлака – оказывают существенное влияние на качество металла, количество продукта, стойкость печной футеровки и т. п. Особую актуальность эта проблема принимает в условиях постоянного снижения качества металлолома и соответствующего увеличения вредных примесей, подавляющую часть которых представляют сера и фосфор. Низкое качество шихты приводит к повышению энергетических и материальных потерь и вызывает существенное снижение технико-экономических показателей (ТЭП) плавки. В частности, возрастают время плавки, расходы электроэнергии, ферросплавов, шлакообразующих материалов и падает производительность печей.

Современные сталеплавильные технологии предполагают использование дуговых сталеплавильных печей (ДСП) и кислородных конвертеров (КК) как агрегатов для получения нелегированного нераскисленного железоуглеродистого расплава из лома, чугуна и металлизированного сырья [1–3]. Железоуглеродистый расплав передают в ковшах на стенды агрегатов «вторичной» металлургии – агрегатов ковш–печь (АКП)

и вакууматоров, где проводят доведение расплава по химическому составу до требований к марочным сталям и операции по повышению их качества – удаление кислорода, серы и неметаллических включений¹ [4; 5]. Без использования агрегатов «вторичной металлургии» ресурсо- и энергоэффективная технология производства жидкой стали не реализуема.

Выплавка стали в ДСП в мировом производстве составляет существенную долю и уступает лишь КК процессу. Это сопряжено с большими энергетическими затратами, потому проблемам управления и оптимизации энерготехнологического режима уделяется много внимания. Вместе с тем, оптимизация не всегда касается именно технологических аспектов, а скорее цены на основной потребляемый ресурс – электроэнергию [6], или же вспомогательные операции, не касаясь напрямую процесса плавки [7].

Дуговая сталеплавильная печь, в отличие от КК, является агрегатом с множеством настраиваемых параметров и инструментов контроля процесса непосредственно в рабочей зоне и даже в процессе плавки при работе под током. Однако из-за наличия расплав-

¹ Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Новые технологические решения внепечной обработки стали порошковыми проволоками. URL: <https://uas.su/conferences/2010/may/03/00003.php> (дата обращения 12.05.2025).

ленных металла и шлака, горящих дуг и протекающих токов рабочая зона является очень агрессивной и трудно доступной для прямых измерений и контроля технологических параметров. Поэтому для эффективного управления технологическим процессом важную роль играет математическое моделирование процесса [8 – 10] при решении задач без привязки к конкретным агрегатам или с учетом специфики моделируемого агрегата, например, при использовании горячебрикетированного железа и разных режимов дожигания отходящих газов [11; 12]. С другой стороны, измерение электрических характеристик ДСП, позволяющее уйти от проблем агрессивности рабочей среды, сталкивается с проблемами фильтрации и обработки регистрируемых сигналов в случаях разрывов электрической цепи, коротких замыканий, работы на коротких и длинных дугах, а также при изменении химического состава среды, в которой горит дуга [13].

Шлаки сталеплавильного производства содержат главным образом оксиды кальция и кремния. Их суммарное содержание может достигать 85 – 90 мас. % от содержащихся в них оксидов, а их отношение (CaO/SiO_2) используют для приближенной оценки важнейшего технологического параметра – основности шлака. Более точное его определение проводят с учетом содержания в шлаке кислотных и основных оксидов железа, магния, марганца и др.

Вместе с тем, оксидам многих металлов, в частности, алюминия, титана, ванадия, железа и хрома, присуще свойство амфотерности, позволяющее при определенном их содержании выступать как в роли кислотного, так и основного оксида. Достаточно много внимания уделяется этим оксидам в доменном производстве [14]. Доменная печь характеризуется тем, что любые корректировки процесса выплавки чугуна и, в частности, коррекция шихтового режима, сопряжены со значительным запаздыванием регулирующих воздействий. Поэтому исследователи моделируют доменные шлаки и изучают влияние отдельных компонентов на вязкость, структуру и рафинировочные свойства шлаков, включая оксиды алюминия и титана [15]. Эти оксиды в доменном переделе могут проявлять очень разнонаправленное воздействие: образование нитридов и огнеупорных шпинелей в высокотемпературных зонах печи приводит к повышению длительности кампании агрегата, тогда как их образование в других зонах приведет к уменьшению рабочего пространства агрегата и изменению хода печи. При этом разрабатываются все более универсальные и всеобъемлющие теории о поведении амфотерных оксидов, исходя из данных о структуре шлаков [16 – 18].

Интерес к амфотерным оксидам основан на том, что многие металлургические предприятия в результате поиска материалов для замены плавикового шпата, выполнявшего роль разжижителя шлака, стали применять глиноземсодержащие материалы, в состав которых входят преимущественно оксиды алюминия.

Поэтому в шлаках внепечной обработки содержание этого оксида сейчас может достигать 40 мас. %. При этом он играет роль не только разжижителя шлака, но и обеспечивает стабилизацию затвердевшего шлака, предотвращая эффект его саморассыпания при охлаждении. Однако основная задача внепечной обработки металла – удаление серы, скорость и глубину удаления которой из металла определяет рафинирующая способность шлака.

Для принятия значительных порций серы шлак должен быть высокоосновным. Поскольку основные оксиды являются донорами свободных анионов кислорода, участвующих в процессе перехода серы из металла в шлак, их содержание в шлаке должно превалировать над содержанием кислых оксидов. Поведение амфотерных оксидов, которые могут выступать как донорами, так и акцепторами этих анионов, прогнозировать сложно. Определение пределов содержания оксида алюминия в рафинировочных шлаках, которые не будут вредить удалению серы, так как оксид алюминия будет выступать преимущественно донором свободных анионов кислорода, можно назвать второй причиной интереса к амфотерным оксидам.

Третьей причиной выступает оценка возможности применимости данной методики для условий выплавки легированных марок сталей, когда компоненты, образующие амфотерные оксиды, могут присутствовать как в шлаке, так и в металле в значительных количествах. При горении дуги происходит частичное испарение компонентов с поверхности шлако-металлического расплава. Они переходят в состав ионизированной газовой фазы, образующей столб дуги, что может по-разному сказаться на проводимости дугового промежутка. Последнее является предметом дальнейших исследований и в данной работе не рассмотрено.

Методика исследования

В научной литературе имеется много работ, основанных на экспериментальных исследованиях влияния состава шлака на величину постоянной составляющей напряжения электрической дуги (ПСНД) [19 – 21]. В цепях переменного тока с электрической дугой эта составляющая чаще всего возникает в результате разницы работ выхода электрона из материалов различной природы. Так в ДСП работа выхода электронов из графита превышает работу выхода из железа, и в результате на междугловом промежутке возникает положительно направленная постоянная составляющая напряжения. Это явление носит название вентильного эффекта электрической дуги.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии описывают формулой Ричардсона–Дэшмана

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_e}{kT}\right), \quad (1)$$

где A – термоэлектрическая постоянная; T – температура; ϕ_e – работа выхода электрона; k – постоянная Больцмана.

На ее величину существенное влияние оказывают как температурный фактор, так и химический – работа выхода электронов. При этом если плотность тока эмиссии из графитового электрода примерно постоянна, то для второго электрода – расплавленного материала, этот параметр будет сильно зависеть от химического состава расплава, и разность эмиссионных токов, определяющих величину ПСНД, будет обусловлена его изменением.

Имеются данные о существовании тесной связи ПСНД с содержанием кислорода в металлическом расплаве ДСП во время рафинировочной стадии плавки [22]. Эта связь во многих аспектах схожа с зависимостью электродного потенциала электролитической ячейки от активности (ионной концентрации) кислорода, описываемой уравнением Нернста (2). Она лежит в основе работы применяемых в производстве датчиков окисленности металла и шлака Celox:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right), \quad (2)$$

где E – электродный потенциал; E_0 – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число участвующих в процессе электронов; F – постоянная Фарадея; a_{ox} и a_{red} – активности окислителя и восстановителя.

Для обработки исходных электрических сигналов в работе применялось их разложение в ряд Фурье, а ПСНД определялось, как нулевой член этого ряда. Однако для анализа экспериментальных данных использовалась не ПСНД, а постоянная составляющая тока электрода, что не требует каких-либо дополнительных преобразований сигнала исходного напряжения. Для корректного определения ПСНД необходимо из постоянной составляющей (ПС) напряжения исходного сигнала вычесть падение напряжения на самом электроде и токоподводящих проводах. Методика расчета этого падения напряжения авторами отработана, однако более простой является методика выделения ПС тока из сигнала производной тока электрода, полученного с помощью пояса Роговского [23].

Важнейшие характеристики технологического процесса выплавки стали в электродуговой печи – основность шлака и окисленность металла – тесно связаны с ПСНД. Так увеличение основности (преобладание основных оксидов над кислотными оксидами) вызывает снижение ПСНД, а повышение активности кислорода (его содержания) в металлическом расплаве приводит к ее росту. Эти факты были отмечены авторами и ранее при проведении исследований на лабораторной электродуговой установке.

Экспериментальная установка представляла собой однофазную дуговую печь, футерованную магнезитом и имеющую на уровне зоны дугового промежутка рабочее окно. Электроэнергию подавали от сварочного трансформатора посредством двух графитовых электродов диаметром 30 мм. Входное напряжение трансформатора составляло 380 В, напряжение холостого хода вторичной стороны – 80 В.

Графитовый тигель с расплавляемым материалом устанавливали на нижний электрод. Регулирование длины дуги производили с помощью микровинтов. Для контроля хода процесса отбирали три электрических сигнала: напряжение на электродах $u(t)$, ток дуги $i(t)$ и производную тока по времени di/dt . Напряжение приводили к требуемому для аналого-цифрового преобразования уровню с помощью делителя напряжения. Сигнал тока отбирали как падение напряжения на тарированном сопротивлении 0,3 Ом, установленном во вторичной цепи трансформатора тока. Напряжение, пропорциональное производной тока, получали на выходе пояса Роговского. Эти аналоговые сигналы с тактовой частотой 100 кГц оцифровывали с помощью 12-ти разрядного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) фирмы «Advantech» PCI-1713.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В качестве примера приведем ранее полученные результаты опытов по исследованию влияния основности (CaO/SiO_2) шлаков на параметры вентильного эффекта, в частности, на ПС тока электрода (рис. 1). Последовательность проведения экспериментов была следующей: образец расплавляли и подавали на поверхность расплавленного металла твердый двухкомпонентный плавленый шлак, содержащий CaO и SiO_2 в требуемом соотношении компонентов. Между отдельными подачами делали выдержку по времени, необходимую для расплавления, растворения и стабили-

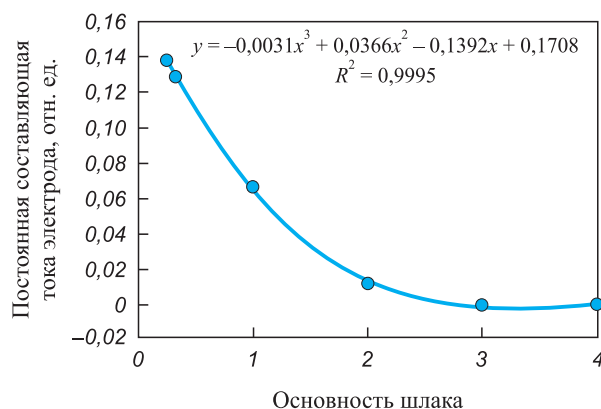


Рис. 1. Постоянные составляющие тока электрода при вариации основности шлака

Fig. 1. Constant components of the electrode current at variations in slag basicity

лизации шлака. Такие опыты были проведены отдельно для шлаков с основностью 0,25; 0,33; 1; 2; 3 и 4. Опыты подтвердили, что с повышением основности шлака ПС тока электрода снижается.

Учитывая этот факт, для оценки влияния содержания кислотного оксида в шлаке на его основность и характеристики вентильного эффекта дуги был проведен следующий эксперимент. Стальной образец массой 161 г расплавляли, на него наводили шлаки – двухкальциевый силикат с 5 %-ой добавкой FeO. После расплавления металла в печь в три порции подавали шлак, общая масса которого составляла 51 г. После загрузки и растворения шлака следовали подачи FeO, масса которых соответственно равнялась 6,5; 8 и 10 г. Результаты опыта представлены на рис. 2. Очевидно, что добавки кислотного оксида приводят к снижению основности шлака, т. е. к росту его окислительной способности и ПС тока.

Кроме прочего, амфотерные свойства оксидов металлов обусловлены способностью принимать или отдавать валентный электрон [24]. Логично предположить, что добавки Al_2O_3 и Fe_2O_3 к шлаку будут действовать на его химические свойства и параметры вентильного эффекта дуги в зависимости от содержания этих оксидов в шлаке. Поэтому можно ожидать нарушения монотонности характеристики ПС тока электрода.

По схожей методике были проведены опыты по оценке изменения содержания Fe_2O_3 на свойства шлака. На рис. 3 виден минимум ПС тока электрода, соответствующий 20 мас. % концентрации этого оксида, т. е. до 20 мас. % Fe_2O_3 действует как основной оксид и способствует росту основности шлака, а свыше 20 мас. % проявляет кислотные свойства, понижая основность. На практике определение содержания отдельно каждого из оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 или Fe_3O_4) в шлаке не представляется возможным. Вероятно, и методика такой оценки по ПС напряжения или тока не даст требуемого результата. Тем не менее, экспериментальные исследования в этом направлении для решения общих

задач ведения и управления технологическим процессом выплавки стали в электродуговых печах могут быть чрезвычайно полезны.

Наиболее ярко амфотерные свойства проявляет оксид алюминия. Аналогичные предыдущим опыты были проведены на лабораторной электродуговой установке. Из данных, представленных на рис. 4, следует, что до содержания около 18 мас. % добавка Al_2O_3 снижает ПС тока, а после 20 мас. % повышает ее, т. е. кислотные свойства этого оксида находят большее проявление. Ориентировочное содержание, при котором происходит резкое изменение кислотно-основных свойств Al_2O_3 от основных к кислотным, составляет 30 мас. %. Следовательно, использование добавки из расчета увеличения содержания Al_2O_3 до 18 мас. % в рафинировочных шлаках будет благоприятно сказываться на характеристиках горения дуги и рафинировочных свойствах шлаков, таких как вязкость, межфазное натяжение и десульфуризирующая способность.

В качестве практического вывода отметим, что количество добавки менее 20 мас. % не позволяет без использования дополнительных стабилизирующих компонентов обеспечить рафинировочным шлакам механическую стабильность, не исключая их самостоятельное рассыпание в мелкий порошок. Увеличение же содержания Al_2O_3 с 18 до 30 мас. % будет иметь слабое негативное влияние на горение дуги, однако позволит

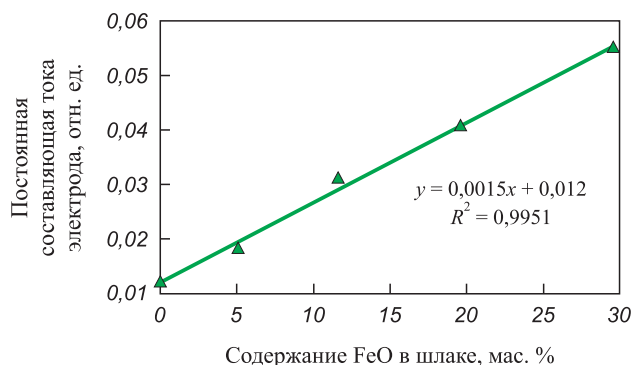


Рис. 2. Зависимость постоянной составляющей тока электрода от содержания FeO

Fig. 2. Dependence of the electrode current constant component on FeO content

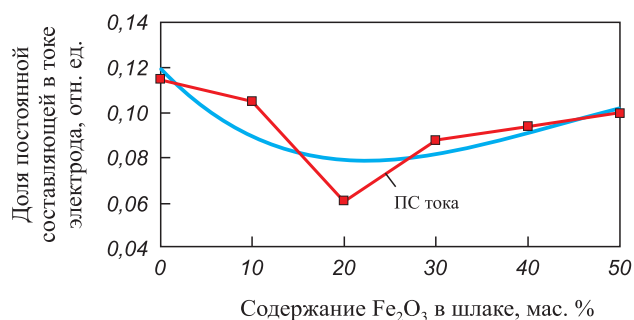


Рис. 3. Зависимость постоянной составляющей тока электрода от содержания Fe_2O_3

Fig. 3. Dependence of the electrode current constant component on Fe_2O_3 content

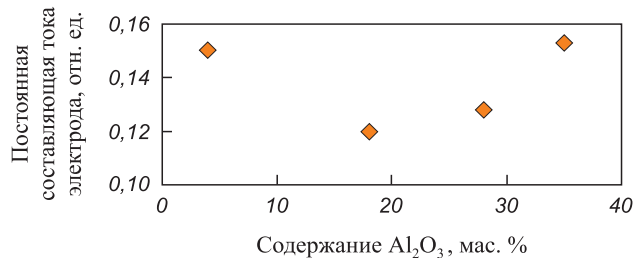


Рис. 4. Зависимость постоянной составляющей тока электрода от содержания Al_2O_3 в шлаке

Fig. 4. Dependence of the electrode current constant component on Al_2O_3 content in the slag

стабилизировать рафинировочные шлаки без использования дополнительных методов. При введении большего количества добавки будет наблюдаться ухудшение не только рафинировочных характеристик шлака, но и его электрических параметров, что скажется и на качестве горения дугового разряда и электрических характеристиках плавки.

Выводы

Лабораторные исследования влияния содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 в шлаке на ПС тока в электроде показали, что при содержании соответственно менее 20 и 18 мас. % они обладают свойствами основного оксида, а при больших содержаниях проявляют кислотные свойства. В результате выбор предельного содержания оксида алюминия в рафинировочных шлаках с точки зрения их рафинировочных свойств и стабилизации шлака получил большее обоснование.

Изучение влияния других амфотерных оксидов на характеристики горения дуги (ПС тока и ПСНД) по представленной методике может столкнуться с рядом проблем, так как иные амфотерные оксиды и металлы, их образующие, склонны к восстановлению (хром, ванадий), карбидообразованию (хром, титан), нитридообразованию (хром, ванадий, титан). В описанных лабораторных данных использовались графитовые тигли, что для иных исследуемых оксидов может в значительной степени повлиять на состав шлаковой фазы и точность регистрируемых сигналов, а также адекватность их интерпретации при проведении экспериментов.

Применение ПСНД и ПС тока в электроде для оперативного контроля склонности оксида к основным или кислотным свойствам по ходу плавки в промышленных условиях не представляется возможным из-за большого количества и разнонаправленного влияния составляющих шлак компонентов. Однако данная методика будет полезна для использования в целях управления процессом в моделях цифровых двойников [25 – 27] и сопутствующим им базам данных. В частности, для имеющейся тенденции на металлургических предприятиях по замене плавикового шпата при внепечной обработке стали на иные разжижители шлака эти данные позволяют определить предел содержания оксида алюминия, при котором не будут ухудшаться условия рафинирования металла от серы. Для дуговых сталеплавильных печей данная методика выступает одним из вариантов неконтактной оперативной оценки состояния ванны металла, качества вспенивания шлака для укрытия дуг и степени окисленности металла в конце плавки и готовности его к выпуску.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Магнитогорск: МГТУ; 2000:544.
- Гладких В.А., Гасик М.И., Овчарук А.Н., Пройдак Ю.С. Проектирование и оборудование электросталеплавильных и ферросплавных цехов: Учебник. Днепропетровск: Системные технологии; 2004:736.
- Борнацкий И.И., Михневич В.Ф., Яргин С.А. Производство стали. Москва: Металлургия; 1991:400.
- Дюдкин Д.А., Бать С.Ю., Гринберг С.Е., Маринцев С.Н. Производство стали на агрегате ковш-печь. Донецк: ООО «Юго-Восток, ЛТД»; 2003:300.
- Поволоцкий Д.Я., Гудим Ю.А., Зинуров И.Ю. Устройство и работа сверхмощных дуговых сталеплавильных печей. Москва: Металлургия; 1990:176.
- Shyamal S., Swartz C.L.E. Real-time energy management for electric arc furnace operation. *Journal of Process Control*. 2019;74: 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2018.03.002>
- Logunova O.S., Oshurkov V.A., Pavlov V.V. The method of efficiency definition of new functional task in electric arc furnace control system. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;718:012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/718/1/012011>
- Abadi M.M., Tang H., Rashidi M.M. A review of simulation and numerical modeling of electric arc furnace (EAF) and its processes. *Heliyon*. 2024;10(11):e32157. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32157>
- Kozyra J., Lozynsky A., Łukasik Z., Kuśmińska-Fijałkowska A., Kutsyk A., Kasha L. Increasing the level of autonomy of control of the electric arc furnace by weakening interphase interactions. *Energies*. 2023;16(24):8114. <https://doi.org/10.3390/en16248114>
- Saboohi Y., Fathi A., Škrjanc I., Logar V. Comprehensive electric arc furnace model for simulation purposes and model-based control. *Steel Research International*. 2017;88(3): 1600083. <https://doi.org/10.1002/srin.201600083>
- Irawan A., Kurniawan T., Alwan H., Muslim Z.A., Akhmal H., Firdaus M.A., Bindar Y. An energy optimization study of the electric arc furnace from the steelmaking process with hot metal charging. *Heliyon*. 2022;8(11):e11448. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11448>
- Ugarte O., Li J., Haeberle J., Frasz T., Okosun T., Zhou C.Q. CFD modeling of HBI/scrap melting in industrial EAF and the impact of charge layering on melting performance. *Materials*. 2024;17(21):5139. <https://doi.org/10.3390/ma17215139>
- Wang B., Mao Z. Detecting outliers in electric arc furnace under the condition of unlabeled, imbalanced, non-stationary and noisy data. *Measurement and Control*. 2018;51(3-4): 83–93. <https://doi.org/10.1177/0020294018771097>
- Дмитриев А.Н., Чэнь К., Золотых М.О., Витькина Г.Ю. Математическое моделирование доменного процесса. Екатеринбург: ООО «Издательство АМБ»; 2023:232.
- Zhou W., Li T., Lan D., Sun C., Yang S. Influence of TiO_2 , Al_2O_3 , and basicity on viscosity and structure of high titanium-bearing blast furnace slag. *Materials*. 2023;16(7):2575. <https://doi.org/10.3390/ma16072575>
- Bi Z., Li K., Jiang C., Zhang J., Ma S., Alberto C., Sun M., Bu Y., Barati M., Ren S. New insights into the traditional charge compensation theory: Amphoteric behavior of TiO_2 under the guidance of supply-demand relationship. *ACS Omega*. 2022;7(24):21225–21232. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02252>
- Zhou C., Li J., Wang S., Zhao J., Ai L., Chen Q., Chen Q., Zhao D. Development of molecular dynamics and research

- progress in the study of slag. *Materials*. 2023;16(15):5373. <https://doi.org/10.3390/ma16155373>
18. Jiang C., Li K., Bi Z., Ma S., Zhang J., Liu B., Li J. Developments in atomistic and nano structure evolution mechanisms of molten slag using atomistic simulation methods. *Nanomaterials*. 2024;14(5):464. <https://doi.org/10.3390/nano14050464>
 19. Педро А.А., Арлиевский М.П., Куртенков Р.В. Постоянная составляющая фазного напряжения при плавке циркониевого электрокорунда. *Электromеталлургия*. 2011;(7):37–39.
Pedro A.A., Arlievskii M.P., Kurtenkov R.V. The constant component of the phase voltage during melting of zirconium electrocorundum. *Elektrometallurgiya*. 2011;(7):37–39. (In Russ.).
 20. Педро А.А., Суслов А.П. Вентильный эффект в электродной печи. *Цветные металлы*. 2012;(12):91–95.
Pedro A.A., Suslov A.P. Valve effect in an electrode furnace. *Tsvetnye Metally*. 2012;(12):91–95. (In Russ.).
 21. Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Цымбалист М.М., Некрасов И.В., Егiazарьян Д.К. Вентильный эффект электрической дуги и проблемы управления дуговыми печами. *Металлург*. 2015;58(5):36–40.
Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Tsymbalist M.M., Nekrasov I.V., Egiazar'y an D.K. The valve effect of an electric arc and problems in controlling electric-arc furnaces. *Metallurgist*. 2015;59(5-6):380–385. <https://doi.org/10.1007/s11015-015-0113-6>
 22. Сивцов А.В., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Цымбалист М.М., Егiazарьян Д.К., Орлов П.П. О некоторых особенностях применения постоянной составляющей напряжения дуги для контроля окисленности металла на стадии рафинирования стали. *Электromеталлургия*. 2020;(1):2–8.
Sivtsov A.V., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Tsymbalist M.M., Egiazar'y an D.K., Orlov P.P. On some features of use of constant arc voltage component for control of metal oxidation at stage of steel refinement. *Elektrometallurgiya*. 2020;(1):2–8. (In Russ.).
 23. Сивцов А.В., Цымбалист М.М., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Егiazарьян Д.К. Динамические вольт-амперные характеристики цепей с электрической дугой как средство контроля и управления технологическими режимами дуговых сталеплавильных печей. В сб.: *Современные проблемы электromеталлургии стали. Материалы XVI Международной конференции: В 2-х частях*. 2015:144–149.
 24. Поволоцкий Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали. 2-е изд. Челябинск: ЮУрГУ; 2007:183.
 25. Reuter M.A., Kaußen F., Geimer S., Borowski N., Degel R., Lux T. Metallurgical slags enable the circular economy – digital twins of metallurgical systems. *World of Metallurgy – ERZMETALL*. 2021;74(4):192–202.
 26. Rauch L., Pietrzyk M. Digital twins as a modern approach to design of industrial processes. *Journal of Machine Engineering*. 2019;19(1):86–97. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.0456>
 27. Xiang F., Zhi Z., Jiang G. Digital twins technology and its data fusion in iron and steel product life cycle. In: *2018 IEEE 15th Int. Conf. on Networking, Sensing and Control (ICNSC)*. Zhuhai, China. 2018. <https://doi.org/10.1109/ICNSC.2018.8361293>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сивцов Андрей Владиславович, д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории проблем техногенных образований, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-7840-1088
E-mail: aws2004@mail.ru

Олег Юрьевич Шешуков, главный научный сотрудник лаборатории порошковых, композиционных и нано-материалов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН; д.т.н., профессор, директор Института новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-2452-826X
E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Денис Константинович Егiazарьян, к.т.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией проблем техногенных образований, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН; доцент кафедры металлургии железа и сплавов, Уральский федеральный университет им. Первого Президента Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-9833-7191
E-mail: avari@mail.ru

Цымбалист Михаил Михайлович, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии восстановительных процессов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-9570-040X
E-mail: cherknimne@yandex.ru

Andrei V. Sivtsov, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Technogenic Formations Problems, Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-7840-1088
E-mail: aws2004@mail.ru

Oleg Yu. Sheshukov, Chief Researcher of the Laboratory of Powder, Composite and Nano-Materials, Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0002-2452-826X
E-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru

Denis K. Egiazar'y an, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Technogenic Formations Problems, Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Assist. Prof. of the Chair of Metallurgy of Iron and Alloys, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0002-9833-7191
E-mail: avari@mail.ru

Mikhail M. Tsymbalist, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Reduction Processes, Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-9570-040X
E-mail: cherknimne@yandex.ru

Орлов Павел Петрович, к.т.н., инженер, старший преподаватель кафедры металлургии железа и сплавов института новых материалов и технологий, Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина

ORCID: 0000-0003-4616-306X

E-mail: p.p.orlov@urfu.ru

Pavel P. Orlov, Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Senior Lecturer of the Chair of Metallurgy of Iron and Alloys of the Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

ORCID: 0000-0003-4616-306X

E-mail: p.p.orlov@urfu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

А. В. Сивцов – общее руководство исследованием, теоретические изыскания, планирование эксперимента, проведение промышленных испытаний, написание статьи.

О. Ю. Шешуков – постановка задачи исследований, планирование промышленных испытаний, корректировка и редактирование статьи.

Д. К. Егиазарьян – проведение лабораторных исследований, обсуждение полученных результатов.

М. М. Цымбалист – программное обеспечение экспериментальных исследований, проведение промышленных испытаний.

П. П. Орлов – проведение лабораторных исследований.

A. V. Sivtsov – scientific guidance, conducting theoretical research, experimental planning, conducting industrial tests, writing the text.

O. Yu. Sheshukov – setting the research task, planning industrial tests, correcting and editing the article.

D. K. Egiazaryan – conducting laboratory research, discussion of results.

M. M. Tsymbalist – software for experimental research, conducting industrial tests.

P. P. Orlov – conducting laboratory research.

Поступила в редакцию 13.05.2025

После доработки 03.06.2025

Принята к публикации 10.06.2025

Received 13.05.2025

Revised 03.06.2025

Accepted 10.06.2025



УДК 669.018.8

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-534-542



Оригинальная статья

Original article

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЛАВОВ СТАЛИ 12Х18Н9ТЛ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ

Д. П. Швецов^{1, 2}, О. А. Чикова¹, В. С. Цепелев¹,
Н. И. Синицин¹, В. В. Вьюхин¹

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

² ООО «Центр Точного Литья» (Россия, 620078, Екатеринбург, улица Фронтových бригад, 18, корп. 4)

✉ n.i.sinitin@urfu.ru

Аннотация. Авторы изучили поведение шлаковых включений в четырех образцах, отобранных в процессе разливки аустенитной коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н9ТЛ. Образцы для исследования отбирали в производственных условиях после расплавления шихты (1), введения Ti и FeMn, наведения шлака и дозагрузки (2), повторного введения Ti, наведения шлака (3), наведения шлака (4). Элементный состав и температура расплава были определены в производственных условиях. Физико-химические свойства расплавов, полученных из отобранных образцов, такие как поверхностное натяжение и кинематическая вязкость были измерены в лабораторных условиях. Измерения проводились в диапазоне температур от 1370 до 1760 °С в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. При наблюдении за образцом во время измерения поверхностного натяжения в режиме нагрева обнаружено выделение шлаковых включений из объема капли. При последующем охлаждении сформированной капли жидкой стали шлаковые частицы натекают из шлаковой ванны под действием силы Марангони. Анализ зависимости скорости всплывания шлаковой частицы от ее размера показал, что в объеме расплава могут остаться только частицы размером до 10 мкм, более крупные частицы успевают всплыть на поверхность жидкой ванны. Обнаружено, что под действием силы Марангони на поверхность образца могут натекают частицы шлака размером до 4 мм. Была определена объемная доля шлаковых включений и установлена корреляция между объемной долей шлаковых включений и элементом составе образца. Авторы сделали вывод о влиянии добавки титана в расплав как причине увеличения объемной доли шлаковых включений в отливке.

Ключевые слова: коррозионно-стойкая сталь, шлаковые включения, объемная доля, кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, подготовка расплава, эффект Марангони

Благодарности: Статья выполнена в рамках государственной работы FEUZ-2023-0015.

Для цитирования: Швецов Д.П., Чикова О.А., Цепелев В.С., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. Физико-химические исследования расплавов стали 12Х18Н9ТЛ для управления качеством литых изделий. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2025;68(5):534–542.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-534-542>

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF 12Kh18N9TL STEEL MELTS FOR QUALITY CONTROL OF CAST PRODUCTS

D. P. Shvetsov^{1, 2}, O. A. Chikova¹, V. S. Tsepelev¹,
N. I. Sinitin¹, V. V. V'yukhin¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation)

² LLC “Precision Casting Center” (18, bld. 4 Frontovyykh Brigad Str., Yekaterinburg 620078, Russian Federation)

✉ n.i.sinitin@urfu.ru

Abstract. The authors studied the behavior of slag inclusions in four samples taken during casting of austenitic corrosion-resistant steel grade 12Kh18N9TL. The samples for the study were taken under production conditions after melting the charge (1), introducing Ti and FeMn, slag induction and additional

loading (2), re-introducing Ti, slag induction (3), slag induction (4). The elemental composition and temperature of the melt were determined under production conditions. The physicochemical properties of the melts obtained from the selected samples were measured under laboratory conditions: surface tension and kinematic viscosity. The measurements were carried out in the temperature range from 1370 to 1760 °C in the mode of heating and subsequent cooling of the sample. When observing the sample during the measurement of surface tension, the release of slag inclusions from the volume of the drop occurs in the heating mode. During subsequent cooling of the formed drop of liquid steel, slag particles flow from the slag bath under the action of the Marangoni force. Analysis of the dependence of the slag particle ascent rate on its size showed that only particles up to 10 µm in size can remain in the melt volume, while larger particles have time to float to the surface of the liquid bath. It was found that slag particles up to 4 mm in size can flow onto the surface of the sample under the action of the Marangoni force. The volume fraction of slag inclusions was determined, and a correlation was established between it and the element composition of the sample. The authors made a conclusion about the effect of Ti additives in the melt as the cause of increase in the volume fraction of slag inclusions in the casting.

Keywords: corrosion-resistant steel, slag inclusions, volume fraction, kinematic viscosity, surface tension, melt preparation, Marangoni effect

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state work FEUZ-2023-0015.

For citation: Shvetsov D.P., Chikova O.A., Tsepelev V.S., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Physico-chemical analysis of 12Kh18N9TL steel melts for quality control of cast products. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):534–542. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-534-542>

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионностойкая сталь аустенитного класса 12X18H9ТЛ обладает высокими механическими характеристиками в сочетании со стойкостью к растворам органических кислот [1]. Производство отливок из стали 12X18H9ТЛ затруднено ее низкими литейными свойствами. Отливки часто характеризуются неоднородностью микроструктуры, склонностью к межкристаллитной коррозии и низкой устойчивостью к образованию трещин. В процессе литейного производства наблюдается повышенное образование плен, пористость слитка, усадочные раковины и высокое содержание неметаллических включений в структуре слитка [2].

Современные требования к качеству литых изделий из коррозионностойких и жаропрочных сталей, таких как 12X18H9ТЛ, обусловлены их широким применением в энергетике, химической промышленности и авиастроении. Опытными работами проводится с целью повышения механических свойств литых изделий путем стабилизации аустенитной структуры посредством легирования и термомеханической обработки [3 – 5]. В работе [6] высказано предположение о благоприятной роли легирования медью, кремнием, титаном и ниобием для обеспечения комплекса высоких коррозионно-электрохимических и механических свойств стали. Обнаружено, что лазерное импульсное модифицирование поверхности нержавеющей стали 12X18H10Т приводит к образованию оксидов железа Fe_3O_4 и хрома Cr_2O_3 с присутствием диоксида титана TiO_2 [7]. Отсутствие нежелательных поверхностных загрязнений, уменьшение их размера и количества, а также увеличение количества остаточного аустенита повышают коррозионную стойкость аустенитных сталей [8]. Установлено, что в образцах аустенитных нержавеющей сталей марок 03X18H10и08X18H10Т вокруг неметаллических включений глобулярного типа с выделением второй фазы расположены скопления нитридов и оксидов титана различной дисперсности [9]. На поверхности холоднокатаного листа из

стали 08X18H10Т обнаружены грубые дефекты в виде отслоений, состоящие из нитридов титана и шлакообразующей смеси. При этом отмечено, что неметаллические включения играют решающую роль в снижении механических характеристик отливок [10].

Непосредственное влияние на получение отливок и слитков с заданными технологическими показателями оказывают литейные свойства стали. Наиболее актуальными для литейного производства являются такие физико-химические свойства расплава как вязкость и поверхностное натяжение. Наведение шлака в процессе плавки обеспечивает снижение угара летучих компонентов и препятствует образованию оксидных соединений. Однако в процессе слива расплава из печи происходит замешивание шлака в расплав и шлаковые включения могут присутствовать в стальных слитках. В экспериментах по измерению поверхностного натяжения жидкой стали 12X18H9ТЛ авторы наблюдали выделение шлака в процессе нагрева образца. Проведение систематических исследований поведения шлаковых включений в стали является целью данной работы.

На предприятии ООО «Центр точного литья» (г. Екатеринбург) выпускаются отливки из стали 12X18H9ТЛ, востребованные в рамках программы импортозамещения, что обуславливает запрос на повышение качества готовой продукции на этапе подготовки расплава. Обнаружено наличие дефектов готовой продукции, связанное с наличием шлаковых включений в отливке. Цель работы – выявить закономерности поведения шлаковых включений в отливках для управления качеством литых изделий из стали 12X18H9ТЛ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор образцов стали 12X18H9ТЛ осуществлялся из индукционной тигельной печи в условиях производства ООО «Центр точного литья» согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Организация производства литых изделий из стали 12X18H9ТЛ имеет следующую специфику. В качестве металлозавалки

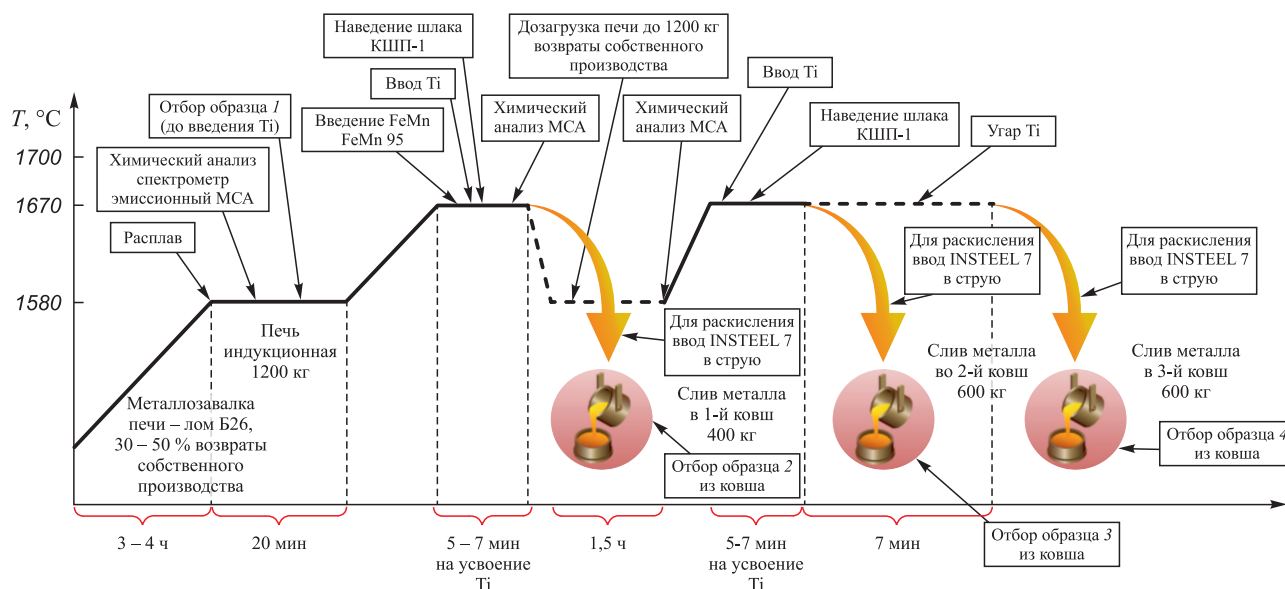


Рис. 1. Технологическая схема выплавки стали 12X18H9ТЛ с указанием отбора образцов для исследования

Fig. 1. Technological scheme of 12Kh18N9TL steel smelting with indication of sampling points for research

используются возвраты собственного производства той же марки, лом Б26. Плавка металлозавалки осуществляется ~3,5 ч с нагревом расплава до температуры 1580 °С, при достижении которой производится отбор пробы на элементный состав. Элементный состав определяется с помощью эмиссионного спектрометра МСА (модель МСА II v5). После ввода титана поверхность расплава покрывается коагулятором шлака перлитовым «КШП-1». Время для усвоения титана расплавом составляет 5 – 7 мин, температура выпуска расплава в ковш 1650 – 1670 °С. Перед выпуском металла в ковш на его дно помещается порция алюминия весом 200 г. В струю расплава вводится модификатор «INSTEEL 7» из расчета 500 г на 400 кг металла. После слива порции расплава из печи в первый ковш остатки расплава в печи догружаются сталью той же марки 12X18H9ТЛ с дальнейшим нагревом до 1580 °С в течении 1,5 ч, при достижении которой производится отбор пробы на элементный состав. Введение титана (8 кг) осуществляется по результатам элементного анализа для доведения до требуемого элементного состава. Перед выпуском расплава во второй и третий ковши производится повторное наведение шлака на поверхности расплава, нагрев расплава до температуры 1650 – 1670 °С. На дно ковша также помещается порция алюминия 300 г. При сливе расплава в ковш в струю вводится модификатора «INSTEEL 7» из расчета 750 г на 600 кг металла.

Таким образом, образцы для исследований были отобраны в производственных условиях согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Образец 1 отобран из печи до введения титана в расплав при температуре расплава 1580 °С. Образец 2 отобран из ковша после введения титана в расплав. Образцы 3 и 4 отбирались из второго и третьего ковшей соответ-

ственно. Результаты химического анализа проб стали 12X18H9ТЛ представлены в табл. 1.

Кинематическую вязкость ν и поверхностное натяжение σ жидкой стали 12X18H9ТЛ измеряли на оборудовании ИЦФМЖ УрФУ ИНМТ. Кинематическую вязкость ν измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом [11; 12]. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10⁵ Па. Температуру измеряли с помощью термопары ВР-5/20, показания с которой поступали на регулятор Термодат-14Е2. Измерение вязкости проводили с шагом по температуре 30 – 40 °С в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. При каждой температуре производилось не менее 10 последовательных отсчетов. Значения вязкости считались стабилизировавшимися, если их среднеквадратичный разброс не превышал случайной погрешности измерений. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3 %, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при

Таблица 1. Химический состав проб стали 12X18H9ТЛ, мас. %

Table 1. Chemical composition of 12Kh18N9TL steel samples, wt. %

Номер образца	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Fe
1	0,059	0,423	1,174	9,373	17,49	0,022	70,31
2	0,060	0,563	1,196	9,298	17,41	0,503	69,80
3	0,065	0,558	1,113	9,549	17,50	0,595	69,48
4	0,064	0,655	1,044	9,430	17,43	0,401	70,31

доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Поверхностное натяжение жидких сплавов стали 12X18N9TL измеряли методом лежащей капли в режиме нагрева до 1750 °С и последующего охлаждением образца. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0,001 Па. Затем запускали гелий до давления примерно $\sim 10^5$ Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5 – 8 мин при температуре плавления, затем производили нагрев до 1750 °С с шагом 30 – 40 °С. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 15 мин. Профиль исследуемой капли снимали цифровой фотокамерой с копированием изображения на компьютер, геометрические размеры профиля капли определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 700 с точностью 0,3 – 0,6°. Признаки испарения расплава и уменьшения объема капли не наблюдались. Погрешность определения значений плотности и поверхностного натяжения не превышала 7 %, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 % [13 – 16]. Данный метод измерения плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов и установка для его реализации описаны в работах [17 – 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе наблюдения за образцом с помощью цифровой камеры в течение опыта по измерению поверх-

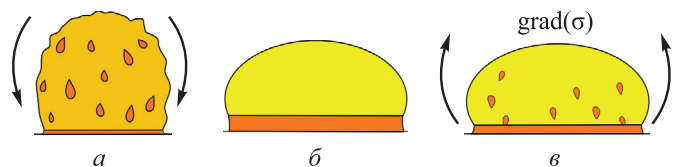


Рис. 2. Формирование и эволюция шлаковых включений на поверхности образца в опытах по измерению поверхностного натяжения жидкой стали 12X18N9TL методом сидящей капли

Fig. 2. Formation and evolution of slag inclusions on the sample surface during experiments on measuring the surface tension of liquid steel 12Kh18N9TL using the sessile-drop method

ностного натяжения обнаружено выделение шлака в процессе нагрева образца (рис. 2, а), что не позволило провести измерения в режиме нагрева. При нагреве до максимальной температуры происходило формирование контура жидкой капли в результате стекания шлака с поверхности капли в шлаковую ванну (рис. 2, б). При последующем охлаждении наблюдалось натекание шлака из образовавшейся шлаковой ванны на поверхность образца (рис. 2, в). Таким образом установлено, что в объеме слитка имеются шлаковые включения.

Определена объемная доля шлака в образце по методике, описанной в работе [20]. На рис. 3 представлены температурные зависимости объемной доли шлаковых включений m (%) в образцах стали 12X18N9TL. Обращает внимание увеличение объемной доли шлаковых включений от образца 1 к образцу 3. Наименьшее зна-

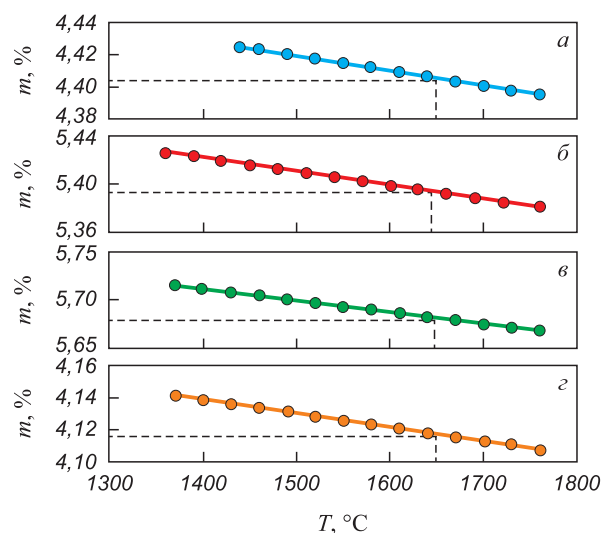


Рис. 3. Температурные зависимости объемной доли шлаковых включений в образцах жидкой стали 12X18N9TL: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4. Пунктирной линией показано значение объемной доли шлаковых включений при температуре плавки

Fig. 3. Temperature dependences of volume fraction of slag inclusions in the samples of liquid steel 12Kh18N9TL: а – sample 1; б – sample 2; в – sample 3; г – sample 4. The dotted line shows the value of volume fraction of slag inclusions at smelting temperature

Таблица 2. Объемная доля шлаковых включений, поверхностное натяжение и кинематическая вязкость стали 12X18N9TL при температуре плавки 1670 °С

Table 2. Volume fraction of slag inclusions, surface tension and kinematic viscosity of 12Kh18N9TL steel at smelting temperature (1670 °C)

Номер образца	Объемная доля шлаковых включений m , %	Поверхностное натяжение σ , мДж/м ²	Кинематическая вязкость $\nu \cdot 10^{-7}$, м ² /с
1	4,41	1930	6,20
2	5,39	1650	5,85
3	5,68	1850	5,67
4	4,12	1980	6,07

чение объемной доли шлаковых включений обнаружено в образце 4. Значения объемной доли шлаковых включений при температуре плавки стали 12Х18Н9ТЛ представлены в табл. 2. Объемная доля шлаковых включений увеличивается от первого образца, взятого из расплава до введения титана, до третьего образца, взятого из второго ковша после дозагрузки печи. В четвертом образце, взятом из третьего ковша согласно технологической схемы (рис. 1), объемная доля шлаковых включений оказалась минимальной.

На шлаковую частицу размером $r_{\text{шл}}$ и плотностью $d_{\text{шл}}$ в объеме расплава (плотность расплава $d_{\text{м}}$, динамическая вязкость μ) действуют сила Архимеда $F_A = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{м}} g$, сила тяжести $F_T = \frac{4}{3}\pi r^3 d_{\text{шл}} g$ и сила

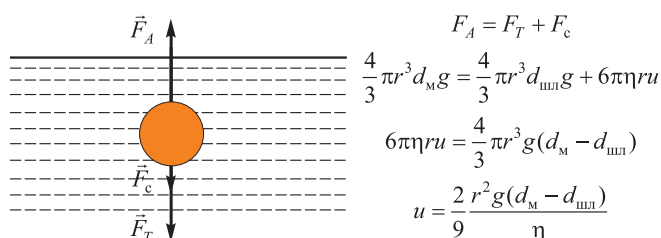


Рис. 4. Иллюстрация процесса всплытия шлаковых частиц в объеме расплава

Fig. 4. Illustration of slag particles floating in the melt volume

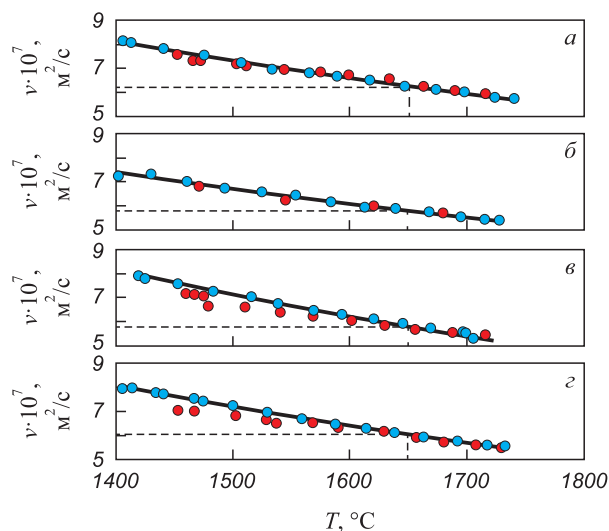


Рис. 5. Температурные зависимости кинематической вязкости жидкой стали 12Х18Н9ТЛ, полученные в режиме нагрева с последующим охлаждением:

а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; з – образец 4
● – нагрев; ● – охлаждение

Пунктирной линией показано значение кинематической вязкости при температуре плавки

Fig. 5. Temperature dependences of kinematic viscosity of liquid steel 12Kh18N9TL obtained in heating mode with subsequent cooling:

а – sample 1; б – sample 2; в – sample 3; з – sample 4
● – heating, ● – cooling

The dotted line shows the value of kinematic viscosity at smelting temperature

Стокса $F_c = 6\pi\eta u$. Под действием этих сил шлаковые частицы вследствие разницы плотностей шлака и жидкого металла всплывают на поверхность (рис. 4). При уравнивании всех трех сил шлаковая частица будет двигаться в объеме расплава с постоянной скоростью u .

Скорость всплытия шлаковой частицы u будет зависеть от ее размера и определяется из выражения

$$u = \frac{2r^2 g (d_{\text{м}} - d_{\text{шл}})}{9\nu d_{\text{м}}}, \quad (1)$$

где r – радиус шлаковой частицы; g – ускорение свободного падения; $d_{\text{м}}$ – плотность жидкого металла; $d_{\text{шл}}$ – плотность шлака; ν – кинематическая вязкость жидкого металла.

На рис. 5 представлены температурные зависимости кинематической вязкости, полученные в режиме нагрева с последующим охлаждением. Наблюдается отсутствие гистерезиса ветвей нагрева и охлаждения, что может свидетельствовать об отсутствии необратимых структурных превращений в расплаве и, как следствие, об устойчивости шлаковых частиц в объеме расплава вплоть до температур 1740 °С. Удаление же шлаковых частиц из объема расплава в таком случае возможно только за счет их всплытия на поверхность.

На рис. 6 представлены зависимости скорости шлаковых частиц в жидкой стали 12Х18Н9ТЛ от их размера по выражению (1). Из рис. 6 следует, что крупные частицы достаточно быстро всплывают на поверхность, не успевают всплыть на поверхность в течении процесса плавки частицы размером менее 10 мкм, которые остаются в объеме расплава.

На рис. 7 представлены результаты измерения поверхностного натяжения образцов жидкой стали

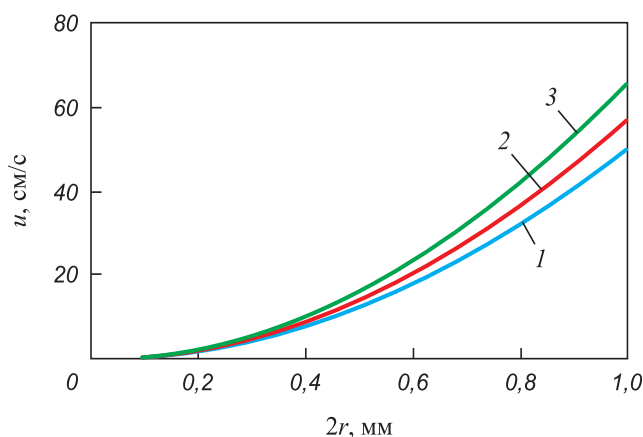


Рис. 6. Зависимость скорости всплытия шлаковых частиц в жидкой стали 12Х18Н9ТЛ от размера при температуре, °С: 1 – 1500; 2 – 1600; 3 – 1700

Fig. 6. Dependence of floating rate of slag particles in liquid steel 12Kh18N9TL on particle size, °С: 1 – 1500; 2 – 1600; 3 – 1700

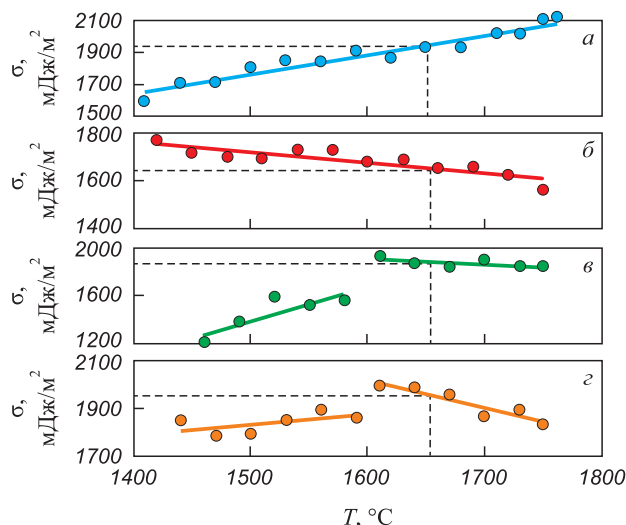


Рис. 7. Температурные зависимости поверхностного натяжения образцов жидкой стали 12Х18Н9ТЛ, полученные в режиме охлаждения:
а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4
Пунктирной линией показано значение поверхностного натяжения при температуре плавки

Fig. 7. Temperature dependences of surface tension of liquid steel 12Kh18N9TL samples obtained in cooling mode:

а – sample 1; б – sample 2; в – sample 3; г – sample 4

The dotted line shows the value of surface tension of slag inclusions at smelting temperature

12Х18Н9ТЛ. На температурных зависимостях для третьего и четвертого образцов обнаружены аномалии при температуре 1600 °С, связанные с эффектом образования на поверхности образца пленки шлака вследствие натекания частиц шлака из шлаковой ванны. Шлаковые частицы и жидкий металл характеризуются различными значениями поверхностного натяжения. Величина поверхностного натяжения характеризует силу стягивания капли к форме эллипса. Наличие градиента поверхностного натяжения $d\sigma/dr$ в вертикальном направлении будет приводить к возникновению силы Марангони, действие которой приводит к движению частиц шлака от основания капли к вершине; действие силы Марангони уравнивается действием силы тяжести (рис. 8). Величину силы Марангони оценивали

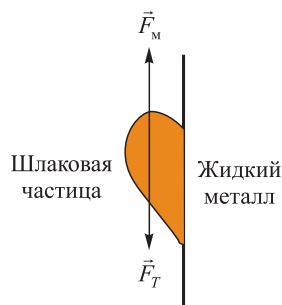


Рис. 8. Эффект Марангони

Fig. 8. The Marangoni effect

по градиенту поверхностного натяжения $d\sigma/dr$ из выражения [21]

$$F_M = 4\pi r^2 \frac{d\sigma}{dT} \frac{\partial T}{\partial r} \Rightarrow F_M = 4\pi r^2 \frac{d\sigma}{dr}. \quad (2)$$

Таким образом, на частицу шлака, расположенную на поверхности капли жидкой стали 12Х18Н9ТЛ, действуют сила тяжести $F_T = \rho_{\text{шл}} g V_{\text{ч}}$ и сила Марангони (2) (рис. 8). Запишем условие равновесия этих сил:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{шл}} g = 4\pi r^2 \frac{d\sigma}{dr},$$

$$\frac{d\sigma}{dr} = \rho_{\text{шл}} g r.$$

Откуда для $\Delta\sigma$ можно получить выражение $\int d\sigma = \int \rho_{\text{шл}} g r dr$,

$$\Delta\sigma = \frac{\rho_{\text{шл}} g r^2}{2}. \quad (3)$$

Показатель $\Delta\sigma$ в выражении (3) представляет собой разницу величин поверхностного натяжения шлака и металла, при которой шлаковая частица будет находиться в равновесии под действием силы тяжести и силы Марангони. На рис. 9 представлена зависимость $\Delta\sigma$ от радиуса частицы шлака на поверхности капли. Если $\Delta\sigma = 200$ мДж/м², подниматься от основания капли к вершине по поверхности капли могут частицы размером более 4 мм. Исходя из наблюдаемого явления натекания шлаковых частиц следует, что в процессе формирования шлаковой ванны у основания капли происходит изменение поверхностного натяжения до величины, при которой силы Марангони становятся преобладающими.

В табл. 3 представлены сведения о химическом составе образцов и объемной доле шлаковых включений. Из анализа данных следует, что объемная доля шлаковых включений увеличивается с увеличением

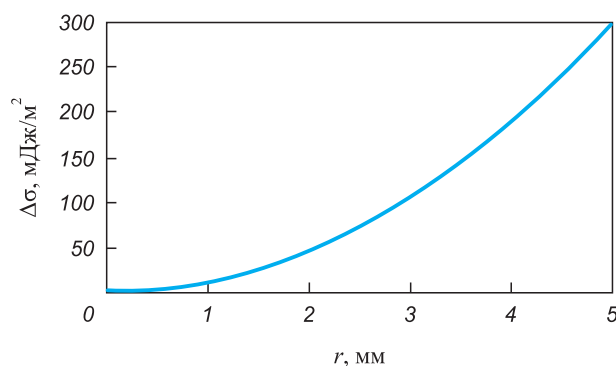


Рис. 9. Зависимость $\Delta\sigma$ от радиуса r шлаковой частицы на поверхности жидкой стали 12Х18Н9ТЛ

Fig. 9. Dependence of $\Delta\sigma$ on the radius r of a slag particle on the surface of liquid steel 12Kh18N9TL

Таблица 3. Химический состав образцов, мас. % и объемная доля включений

Table 3. Chemical composition of the samples, wt. % and volume fraction of inclusions

Номер образца	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Fe	Объемная доля шлаковых включений m , %
1	0,059	0,423	1,174	9,373	17,49	0,022	70,31	4,41
2	0,060	0,563	1,196	9,298	17,41	0,503	69,80	5,39
3	0,065	0,558	1,113	9,549	17,50	0,595	69,48	5,68
4	0,064	0,655	1,044	9,430	17,43	0,401	70,31	4,12

содержания титана, на основании чего можно сделать предположение о решающей роли добавок титана в образовании шлаковых включений.

Выводы

Исследовано поведение шлаковых включений в образцах, отобранных в процессе разлива аустенитной коррозионностойкой стали 12Х18Н9ТЛ. В опытах по измерению поверхностного натяжения жидкой стали методом лежащей капли с помощью цифровой камеры обнаружено выделение шлака из образца при нагреве до 1760 °С. Капли шлака стекали с поверхности образца, формируя у основания капли шлаковую ванну. При последующем охлаждении сформированной капли жидкой стали обнаружено натекание шлаковых частиц из шлаковой ванны под действием силы Марангони. Проведена оценка размерной зависимости скорости всплывания шлаковых включений и величины силы Марангони. Анализ соотношения скорости всплывания шлаковой частицы и ее размера показал, что в объеме расплава могут остаться только частицы размером до 10 мкм, более крупные частицы успевают всплыть на поверхность жидкой ванны. Установлено, что под действием силы Марангони на поверхность образца могут нтекать частицы шлака размером до 4 мм.

Измерены актуальные для практики литейного производства физико-химические свойства жидкой стали 12Х18Н9ТЛ: поверхностное натяжение и кинематическая вязкость. Замеры проведены в интервале температур от 1370 до 1760 °С. На температурных зависимостях кинематической вязкости не наблюдается гистерезис ветвей нагрева и охлаждения, что свидетельствует об отсутствии необратимых структурных превращений в расплаве. Исходя из этого можно сделать предположение об устойчивости шлаковых частиц в расплаве при нагреве до температур 1760 °С. На температурных зависимостях поверхностного натяжения образцов, отобранных из третьего и четвертого ковша в процессе разлива стали 12Х18Н9ТЛ, обнаружены аномалии, связанные с резким снижением значения поверхностного натяжения при температуре 1600 °С. Такое аномальное поведение обусловлено натеканием шлаковых частиц из сформировавшейся шлако-

вой ванны на поверхность капли под действием силы Марангони.

Произведена оценка объемной доли шлаковых включений в расплаве. Обнаружено минимальное значение объемной доли шлаковых включений в образце до ввода титана и в образце, отобранном из четвертого ковша. Снижение объемной доли шлаковых включений в четвертом образце, отобранном из последнего ковша, в который сливались остатки жидкого металла из печи, связано со всплыванием шлаковых частиц на поверхность жидкого металла в процессе выплавки стали. Установлена зависимость объемной доли шлаковых включений от содержания титана в образце. Увеличение количества титана сопровождается увеличением объемной доли шлаковых включений в образце. Исходя из этого можно предположить, что титан играет решающую роль в образовании шлаковых включений. Сделано заключение о влиянии добавки титана в расплав как причине увеличения объемной доли шлаковых включений в слитке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы: Справочник. Москва: Металлургия; 1991:256.
2. Рамазанов А.К., Ганеев А.А. Особенности литья корпусных деталей трубопроводной арматуры из коррозионностойкой стали марки 12Х18Н9ТЛ. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2018;18(2):22–29.
<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2020-18-2-22-29>
Ramazanov A.K., Ganeev A.A. Features of casting pipeline valve body parts made of corrosion-resistant steel 12Kh18N9TL. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*. 2018;18(2):22–29. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2020-18-2-22-29>
3. Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12Х18Н10Т наноструктурирующей фрикционной обработкой. *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2015;69(4):80–92.
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2015-4-80-92>
Makarov A.V., Skorynina P.A., Osintseva A.L., Yurovskikh A.S., Savrai R.A. Improving the tribological properties of austenitic 12Kh18N10T steel by nanostructuring

- frictional treatment. *Metal Working and Material Science*. 2015;69(4):80–92. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.17212/1994-6309-2015-4-80-92>
4. Вороненко Б.И. Современные коррозионно-стойкие аустенитно-ферритные стали (Обзор). *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1997;(10):20–28.
Voronenko B.I. Modern corrosion-resistant austenitic-ferritic steels (Review). *Metal Science and Heat Treatment*. 1997;(10):20–28. (In Russ.).
5. Цуканов В.В., Цыганко Л.К., Шандыба Г.А., Зиза А.И. Влияние легирования и термической обработки на характеристики литейной коррозионно-стойкой азотсодержащей стали аустенитного класса. *Вопросы материаловедения*. 2015;81(1):7–11.
Tsukanov V.V., Tsyganko L.K., Shandyba G.A., Ziza A.I. Alloying and heat treatment effects on the properties of cast corrosion-resistant nitrogenous austenitic steel. *Voprosy materialovedeniya*. 2015;81(1):7–11. (In Russ.).
6. Фельдгандлер Э.Г., Плассеев А.В. Влияние легирования Si и Cu на коррозионно-электрохимические и механические свойства аустенитной стали. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003;(10):12–21.
Fel'dgandler E.G., Plaskeev A.V. The alloying effect of Si and Cu on the mechanical and corrosive-electrochemical properties of austenite steel. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2003;(10):12–21. (In Russ.).
7. Проскуряков В.И., Родионов И.В. Формирование состава и характеристик поверхности хромоникелевой стали 12X18N10T при лазерном модифицировании в слое экспериментальной легирующей обмазки. *Журнал технической физики*. 2022;92(1):84–91.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2022.01.51856.173-21>
Proskuryakov V.I., Rodionov I.V. Formation of the composition and characteristics of the surface of chromonickel steel 12CR18NI10T during laser modification in a layer of experimental alloying coating. *Technical Physics*. 2022;92(1):84–91. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.01.51856.173-21>
8. Moradi M., Ghorbani D., Moghadam M.K., Kazazi M., Rouzbahani F., Karazi S. Nd:YAG laser hardening of AISI 410 stainless steel: Microstructural evaluation, mechanical properties, and corrosion behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;795:213–222.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.016>
9. Токовой О.К., Шабуров Д.В. Исследование неметаллической фазы в аустенитной нержавеющей стали. *Известия вузов. Черная Metallургия*. 2014;57(12):20–24.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-20-24>
Tokovoi O.K., Shaburov D.V. Study of nonmetallic phase in austenitic stainless steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014;57(12):20–24. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2014-12-20-24>
10. Полонский Я.Я., Бондарева О.П., Гоник И.Л. Фрактографические исследования металла опытных плавок феррито-аустенитной стали 08X18Г8Н2Т. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2011;5(78):142–144.
Polonskii Ya.Ya., Bondareva O.P., Gonik I.L. Fractographic studies of metal from experimental melts of ferritic-austenitic steel 08Kh18G8N2T. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011;5(78):142–144. (In Russ.).
11. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы; 1955:206.
12. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. Москва: Металлургия; 1988:511.
13. Liggieri L., Passerone A. An automatic technique for measuring the surface tension of liquid metals. *High Temperature Technology*. 1989;7(2):82–86.
<https://doi.org/10.1080/02619180.1989.11753417>
14. Egry I., Ricci E., Novakovic R., Ozawa S. Surface tension of liquid metals and alloys – Recent developments. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;159(2):198–212.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.009>
15. Иващенко Ю.Н., Хиля Г.П. Установка для измерения свободной поверхностной энергии, контактного угла и плотности расплавов методом лежащей капли. *Приборы и техника эксперимента*. 1972;(6):208–211.
Ivashchenko Yu.N., Khilya G.P. Installation for measuring the free surface energy, contact angle and density of melts by the sessile drop method. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 1972;(6):208–211. (In Russ.).
16. Lee J., Kiyose A., Nakatsuka S., Nakamoto M., Tanaka T. Improvements in surface tension measurements of liquid metals having low capillary constants by the constrained drop method. *ISIJ International*. 2004;44(11):1793–1799.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1793>
17. Директор Л.Б., Зайченко В.М., Майков И.Л. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей. *Теплофизика высоких температур*. 2010;48(2):193–197.
Direktor L.B., Zaichenko V.M., Maikov I.L. An improved method of sessile drop for determining the surface tension of liquids. *High Temperature*. 2010;48(2):176–180.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X10020069>
18. Prasad L.C., Chatterjee S.K., Jha R.K. Atomic order and interionic pair potentials in Cu-Sn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;441(1-2):43–51.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.079>
19. Ricci E., Giuranno D., Grosso I., Lanata T., Amore S., Novakovic R., Arato E. Surface tension of molten Cu-Sn alloys under different oxygen containing atmospheres. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2009;54(6):1660–1665.
<https://doi.org/10.1021/jc800717a>
20. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии; 1957:635.
21. Zhao D., Gao J. Liquid phase separation in undercooled Cu–Co alloys under the influence of static magnetic fields. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2019;377:20180207.
<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2018.0207>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Даниил Петрович Швецов, инженер Исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; начальник отдела технического контроля, ООО «Центр Точного Литья»
ORCID: 0000-0002-1428-4564
E-mail: shwedmail@gmail.com

Ольга Анатольевна Чикова, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-3347-9148
E-mail: chik63@mail.ru

Владимир Степанович Цепелев, д.т.н., профессор, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0003-4195-9042
E-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru

Николай Иванович Синицин, к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, старший научный сотрудник Исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-6264-6523
E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Владимир Викторович Вьюхин, научный сотрудник Исследовательского центра физики металлических жидкостей, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ORCID: 0000-0002-0772-8155
E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru

Daniil P. Shvetsov, Engineer of the Research Center of Physics of Metallic Liquids, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Head of Technical Control Department, LLC "Precision Casting Center"
ORCID: 0000-0002-1428-4564
E-mail: shwedmail@gmail.com

Ol'ga A. Chikova, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. of the Chair of Physics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0002-3347-9148
E-mail: chik63@mail.ru

Vladimir S. Tsepelev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Research Center of Physics of Metallic Liquids, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0003-4195-9042
E-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru

Nikolai I. Sinitsin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assist. Prof. of the Chair of Physics, Senior Researcher of the Research Center of Physics of Metallic Liquids, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0002-6264-6523
E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Vladimir V. Vyukhin, Research Associate of the Research Center of Physics of Metallic Liquids, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
ORCID: 0000-0002-0772-8155
E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Д. П. Швецов – инициатива исследования, подготовка образцов, планирование экспериментов, проведение исследования, работа над текстом.
О. А. Чикова – написание текста, обсуждение результатов, формулировка концепции исследования.
В. С. Цепелев – научное руководство, обсуждение результатов, формулировка концепции исследования.
Н. И. Синицин – написание текста, обсуждение результатов, выполнение расчетов.
В. В. Вьюхин – проведение исследования, обсуждение результатов, оформление графических материалов.

D. P. Shvetsov – research initiative, sample preparation, experiment planning, conducting research, writing the text.
O. A. Chikova – writing the text, discussion of results, conceptualization.
V. S. Tsepelev – scientific guidance, discussion of results, conceptualization.
N. I. Sinitsin – writing the text, discussion of results, performing calculations.
V. V. Vyukhin – conducting research, discussion of results, designing visual materials.

Поступила в редакцию 02.05.2025
 После доработки 11.07.2025
 Принята к публикации 29.09.2025

Received 02.05.2025
 Revised 11.07.2025
 Accepted 29.09.2025



УДК 669.531.5

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-543-549



Оригинальная статья

Original article

УДАЛЕНИЕ ХЛОРА ИЗ ПЫЛИ ДУГОВОГО СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ОБЖИГОМ

Е. В. Григорьев[✉], Ю. Е. Капелюшин, А. Бильгенов,
Д. В. Степанов, А. А. Халикулов

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

✉ grigorevev@susu.ru

Аннотация. Рост производства и потребления стали приводит к образованию большого количества техногенных отходов. Одним из отходов выступает пыль электродугового сталеплавильного производства. В Российской Федерации ежегодно образуется порядка 0,7 млн т пыли. В работе изучена пыль одного из металлургических предприятий, в которой цинк преимущественно содержится в виде $ZnFe_2O_4$, а также присутствуют вредные соединения хлора и свинца, которые снижают качество вельц-оксида при последующей переработке. Исследуемая пыль подвергалась высокотемпературному окислительному обжигу в муфельной печи. Эксперименты проводились в интервале температур 300 – 1100 °С при времени выдержки 1 ч. В интервале температур 900 – 1100 °С время выдержки варьировалось в пределах 3 – 9 ч. Фазовый состав пыли определяли с помощью рентгенофазового анализа, химический состав – микрорентгеноспектральным методом. Установлено, что при температуре 900 °С и времени выдержки 9 ч степень удаления хлора составляет 78 %. При температуре обжига 1000 °С и времени выдержки 9 ч степень удаления хлора достигает 99,4 % при потерях цинка 19,8 %. При температуре обжига 1100 °С и времени выдержки 3 ч степень удаления хлора составляет 91,2 %, а потери цинка достигают 37,8 %, поэтому проведение окислительного обжига при данной температуре является нецелесообразным. Экспериментальные исследования показали, что из пыли электродуговой печи, в которой цинк преимущественно содержится в виде $ZnFe_2O_4$, возможно реализовать эффективное удаление хлора методом высокотемпературного окислительного обжига с относительно низкими потерями цинка в интервале температур 900 – 1000 °С.

Ключевые слова: пыль ЭДП, электросталеплавильное производство, рециклинг, хлор, цинк, дехлорирование, вельц-оксид, окислительный обжиг

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10120, <https://rscf.ru/project/24-79-10120/>.

Для цитирования: Григорьев Е.В., Капелюшин Ю.Е., Бильгенов А., Степанов Д.В., Халикулов А.А. Удаление хлора из пыли дугового сталеплавильного производства окислительным обжигом. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):543–549.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-543-549>

REMOVAL OF CHLORINE FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST BY OXIDATIVE ROASTING

E. V. Grigor'ev[✉], Yu. E. Kapelyushin, A. Bil'genov,
D. V. Stepanov, A. A. Khalikulov

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

✉ grigorevev@susu.ru

Abstract. The growth of steel production and consumption leads to the formation of a large amount of technogenic waste. One of the wastes is electric arc furnace (EAF) dust. In the Russian Federation, about 0.7 million tons of dust are annually generated. The paper studies the dust of one of the metallurgical enterprises, in which zinc is mainly contained in the form of $ZnFe_2O_4$, and also contains harmful compounds of Cl and Pb, which reduce the quality of Waelz oxide during subsequent processing. The studied dust was subjected to high-temperature oxidative roasting in a muffle furnace. The experiments were carried out in the temperature range of 300 – 1100 °C with roasting time of 1 h. In the temperature range of 900 – 1100 °C, the roasting time varied within 3 – 9 h. The composition was determined using XRD phase analysis and micro-X-ray spectral method. It was found that at temperature of 900 °C and roasting time of 9 h the degree of Cl removal reaches 78 %. At temperature of 1000 °C and roasting time of 9 h,

the degree of Cl removal reaches 99.4 % with Zn losses of 19.8 %. At temperature of 1100 °C and roasting time of 3 h the degree of Cl removal is 91.2 %, and Zn losses reach 37.8 %; thereby, carrying out the oxidative roasting at this temperature is impractical. Experimental studies have shown that it is possible to effectively remove chlorine from EAF dust which predominantly contains zinc in the form of ZnFe_2O_4 using high-temperature oxidative roasting with relatively low zinc losses in the temperature range of 900 – 1000 °C.

Keywords: EAF dust, electric arc furnace steelmaking, recycling, chlorine, zinc, dechlorination, Waelz oxide, oxidative roasting

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-79-10120, <https://rscf.ru/project/24-79-10120/>.

For citation: Grigor'ev E.V., Kapelyushin Yu.E., Bil'genov A., Stepanov D.V., Khalikulov A.A. Removal of chlorine from electric arc furnace dust by oxidative roasting. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):543–549. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-543-549>

ВВЕДЕНИЕ

Рост производства и потребления стали характеризуется образованием большого количества техногенных отходов. В среднем на 1 т выплавляемой стали формируется порядка 25 – 30 кг пыли электродугового сталеплавильного производства (ЭДП). В Российской Федерации ежегодно образуется порядка 0,7 млн т пыли, ее складировать в отвалах, теряя при этом железо, цинк и свинец¹ [1; 2]. Хранение подобных отходов представляет угрозу для экосистемы и здоровья людей [3]. Химический состав пыли варьируется в зависимости от применяемой технологии. Содержание цинка колеблется от 2 до 25 %, в некоторых случаях достигая 40 %. Изучение физико-химических закономерностей поведения компонентов пыли с целью извлечения цинка, свинца, железа и удаления хлора является важной задачей современного металлургического производства [4 – 6].

В промышленности для переработки пыли ЭДП чаще всего применяют пирометаллургические методы. Самым распространенным способом является вельц-процесс, на который приходится около 80 % всей перерабатываемой пыли [7]. Пыль ЭДП состоит на 90 % из оксидов, остальные 10 % составляют ферриты, сульфаты и хлориды, включающие в себя хлориды натрия (NaCl) и калия (KCl), а также хлориды цинка и свинца [8]. Одной из серьезных проблем переработки пыли ЭДП является большое количество входящих в ее состав хлоридов. Хлориды в пыли образуются из-за присутствия в ломе хлорсодержащих соединений в виде полимерных изделий, а также лакокрасочных покрытий.

Обжиг является одним из способов удаления загрязняющих веществ из пыли ЭДП. В работах [9; 10] были проведены эксперименты по обжигу пыли в окислительных условиях при температуре 950 °C с дополнительной продувкой воздухом. Согласно результатам, порядка 98 % Pb и Cl и 1 % Zn улетучиваются. В исследованиях [11 – 13] осуществлялся обжиг в разных газовых средах: воздух, CO_2 и SO_2 . Образцы пыли нагревали до температур 200 – 600 °C при времени выдержки 1 – 5 ч. Авторами выбраны низкотемпера-

турные условия ввиду того, что при высоких температурах наблюдаются большие потери по цинку. Наибольшую эффективность показали атмосферы CO_2 или SO_2 . Наименее эффективным оказался обжиг на воздухе. Сульфатизирующий обжиг позволил снизить содержание хлоридов на 83 % (с 70,2 до 12,1 мг/кг). При тех же условиях карбонизирующий обжиг снизил содержание хлоридов на 81 % (с 70,20 до 13,23 мг/кг). В работе [14] осуществляли обжиг пыли ЭДП с добавлением CaO с целью преобразования феррита цинка в оксид цинка. Эксперименты проводились при температуре 1100 °C и времени выдержки 3 ч. Авторами выявлено, что порядка 98 % Cl и Pb удаляется из исходной пыли. В работе [15] обжиг осуществлялся в муфельной печи в интервале температур 300 – 1150 °C. Согласно результатам, при нагревании пыли до 1150 °C содержание натрия и хлора снижается до нуля, при этом содержание калия уменьшается на 81 %, а свинца на 83,5 %. Потери цинка при этом не превышают 5 %. Результаты по удалению хлора обжигом представлены и в работе [16]. Тигли с пылью нагревались со скоростью 300 °C/ч до 900, 1000 и 1100 °C при времени выдержки 240 мин. После обжига содержание хлора в спеке составляло 0,01 – 0,02 % при исходном содержании 3,02 % (степень удаления хлора – 99,6 %). Однако автор не представил объем потерь по цинку.

Таким образом важно отметить, что в литературных источниках имеются противоречивые сведения о степени эффективности окислительного обжига в атмосфере воздуха, в особенности это относится к потерям цинка. Поэтому целью данной работы является дополнительное изучение эффективности окислительного обжига в атмосфере воздуха для удаления хлора из пыли ЭДП при высоких температурах.

ИСХОДНАЯ ПЫЛЬ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе проводилось исследование пыли ЭДП одного из металлургических предприятий. Образец для исследования химического и фазового составов готовился усреднением пробы. Фазовый состав пыли определяли методом РФА (дифрактометр Rigaku Ultima IV). Анализ данных проводили с помощью программного обеспечения Match. Основное содержание фаз, %: ZnFe_2O_4 – 69; ZnO – 6; CaCO_3 – 17; SiO_2 – 5; KCl – 3.

¹ World Steel in Figures. <https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/world-steel-in-figures/> (Accessed 19.03.2025).

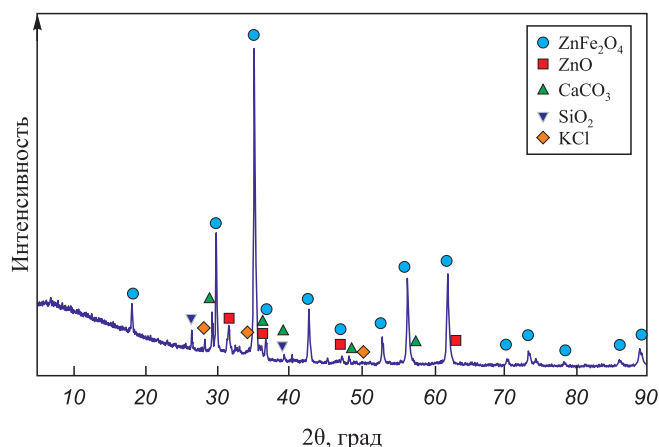


Рис. 1. Фазовый состав исследуемой пыли

Fig. 1. Phase composition of the researched EAF dust

Элементный химический состав исследуемой пыли представлен в табл. 1, 2. Химический состав пыли определяли микрорентгеноспектральным методом на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F фирмы JEOL. Для определения погрешности использовали математические методы. Для сбора статистических данных отбирали девять проб с постоянным перемешиванием из общей емкости с пылью. Для каждой пробы снимали по четыре спектра (метод съемки по области с приближением $100\times$), из 36 спектров получены средние значения интересующих элементов, также просчитан радиус доверительного интервала в программе SPSS. Данные представлены в табл. 1.

Серия экспериментов по обжигу пыли ЭДП производилась в муфельной печи. Каждый образец пыли массой 18 г помещали в корундовый тигель, который загружался в нагретую до нужной температуры печь.

Исследования проводились в интервале температур 300 – 1100 °С при времени выдержки 60 мин в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость потери массы образцов от времени и температуры при окислительном обжиге.

Как видно из рис. 2, с повышением температуры наблюдается небольшая тенденция изменения массы образцов в пределах 1 – 3 % в сторону увеличения или уменьшения, что может быть связано с процессами разложения карбонатов, гидроксидов, возгонкой летучих элементов и соединений, а также доокислением металлов до высших оксидов.

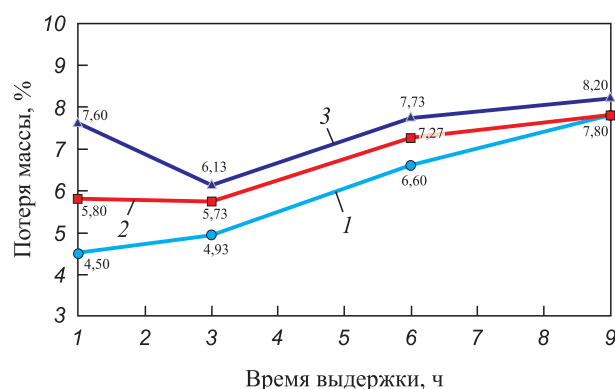
Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов от времени и температуры:
1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °СFig. 2. Effects of time and temperature on mass change of the EAF dust samples:
1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С

Таблица 1. Состав исследуемой пыли ЭДП (статистические данные, мас. %)

Table 1. Composition of the researched EAF dust (statistical data, wt. %)

Элемент	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Среднее значение	27,0	2,3	0,8	2,2	0,8	1,8	1,7	3,9	0,5	4,5	40,2	0,5	12,9	1,0
Радиус 95 % доверительного интервала	0,9	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0	0,1	0,7	0,1	0,3	0,1
Верхняя граница доверительного интервала	27,9	2,8	1,0	2,3	0,9	2,0	1,7	4,1	0,6	4,6	40,9	0,5	13,1	1,1
Нижняя граница доверительного интервала	26,2	1,9	0,7	2,1	0,8	1,7	1,6	3,7	0,5	4,4	39,5	0,4	12,6	0,8

Таблица 2. Средний состав исследуемой пыли ЭДП, мас. %

Table 2. Average composition of the researched EAF dust, wt. %

Элемент	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Сумма
Среднее значение	27,0	2,3	0,8	2,2	0,8	1,8	1,7	3,9	0,5	4,5	40,2	0,5	12,9	1,0	100,0

Таблица 3. Состав пыли после окислительного обжига при различных температурах, мас. %

Table 3. Composition of the EAF dust after oxidative roasting at various temperatures, wt. %

Элемент	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Исходная пыль ЭДП	17,7	1,0	0,4	2,8	0,9	1,7	1,8	4,2	0,5	5,6	49,3	14,2	100,0
300 °С	15,8	1,5	0,5	2,4	0,9	1,9	1,8	4,0	0,5	5,3	50,6	14,9	100,0
400 °С	16,5	1,0	0,4	2,6	0,9	1,8	1,9	4,0	0,6	5,3	49,5	15,5	100,0
500 °С	17,6	1,2	0,3	2,7	0,8	1,9	1,7	4,4	0,8	5,3	49,0	14,4	100,0
600 °С	16,3	1,3	0,5	2,6	0,7	2,5	1,8	5,4	0,7	5,0	48,2	15,2	100,0
700 °С	17,3	0,9	0,4	2,5	0,7	2,3	1,8	5,8	0,6	5,6	48,8	13,5	100,0
800 °С	15,8	1,4	0,4	2,5	0,6	2,2	1,7	6,6	0,6	5,3	49,2	13,8	100,0
900 °С	15,8	1,1	0,3	2,4	0,8	1,2	1,2	6,4	0,7	5,5	51,2	13,4	100,0
1000 °С	13,1	0,7	0,4	2,3	0,6	1,6	1,1	6,5	0,8	5,9	55,6	11,4	100,0
1100 °С	16,3	1,5	0,4	3,7	0,7	0,9	0,6	7,1	0,9	5,1	51,4	11,6	100,0

После обжига образцы пыли исследовали на электронном микроскопе. Результаты представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при увеличении температуры уменьшается количество хлора в образцах пыли. По результатам исследований принято решение о проведении дополнительных экспериментов по высокотемпературному обжигу с переменным временем выдержки с целью оценки влияния времени выдержки на дехлорирование пыли. Образцы массой 10 г помещали в корундовый тигель, затем загружали в муфельную печь. Опыты проводились в интервале температур 900 – 1100 °С. Время выдержки составляло 3, 6 и 9 ч. После обжига образцы исследовались на электронном микроскопе. По результатам экспериментов выявлено, что наибольшая степень дехлорирования составляет порядка 98,9 % при температуре 1100 °С и времени выдержки не менее 6 ч. При выдержке 9 ч получена

близкая степень дехлорирования 96,8 %. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

После обжига образцы исследовались на электронном микроскопе. В результате установлено, что обжиг при температуре 1100 °С и времени выдержки более 6 ч является нерациональным ввиду увеличения потерь цинка. При температуре 1000 °С потеря цинка составляет около 24,8 %, в то время как при температуре 1100 °С увеличивается до 38,5 %. Полученные данные представлены на рис. 4.

По результатам экспериментов по окислительному обжигу установлено, что повышение температуры и времени выдержки приводит к значительному уменьшению содержания хлора в пыли ЭДП с 1,70 до 0,04 – 0,10 %. Температура является одним из наиболее важных параметров для дехлорирования пыли. Согласно данным, представленным в табл. 3, при температуре 600 °С наблюдается максимальное содержание

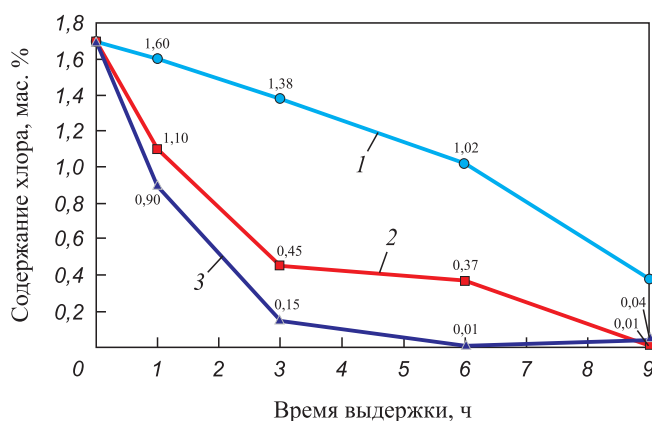


Рис. 3. Зависимость содержания хлора в пыли ЭДП от времени и температуры при окислительном обжиге на воздухе: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С

Fig. 3. Effects of time and temperature on Cl content in the EAF dust samples during oxidative roasting in air atmosphere: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С

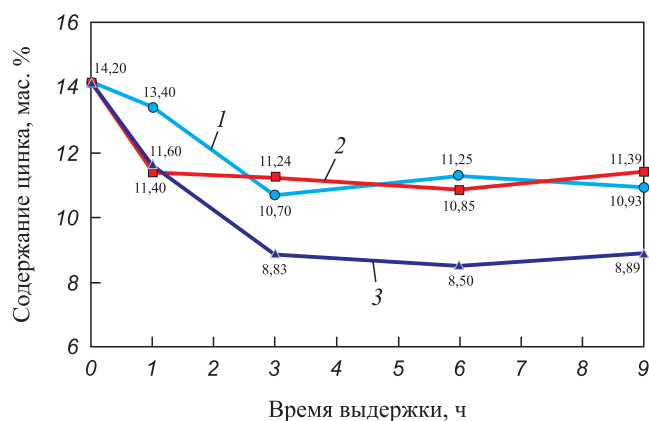


Рис. 4. Зависимость содержания цинка в пыли ЭДП от времени и температуры при окислительном обжиге на воздухе: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С

Fig. 4. Effects of time and temperature on Zn content in the EAF dust samples during oxidative roasting in air atmosphere: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С

Таблица 4. Степень удаления хлора и потери цинка при различных температурах и времени выдержки, %**Table 4. Degree of chlorine removal and zinc loss at different temperatures and roasting time, %**

Время обжига, ч	Температура, °C					
	900		1000		1100	
	удаление Cl	потери Zn	удаление Cl	потери Zn	удаление Cl	потери Zn
1	5,8	5,6	35,3	19,7	47,0	18,3
3	18,8	24,6	73,5	20,8	91,1	37,8
6	40,0	20,7	78,2	23,6	99,4	40,1
9	77,6	23,0	97,6	19,8	99,4	37,4

хлора 2,5 мас. %, что может быть связано с его минимальным удалением, а также разложением гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и карбоната кальция CaCO_3 . Указанная температура находится в диапазоне разложения данных соединений. Отмечено повышение концентрации всех элементов в пыли. Однако для подтверждения вопроса разложения гидроксидов и карбонатов требуется проведение дополнительных исследований в области превращения фаз при нагреве. В температурном диапазоне от 700 до 1100 °C наблюдается снижение содержания хлора с 2,5 до 0,9 мас. %, эти показатели подтверждаются литературными данными [15; 17 – 19]. В работе проводились дополнительные эксперименты с целью изучения времени выдержки в температурном диапазоне 900 – 1100 °C. Время выдержки варьировалось от 1 до 9 ч с интервалом 3 ч. Согласно данным, приведенным на рис. 3, 4, потери хлора и цинка с увеличением времени выдержки возрастают. В табл. 4 представлены показатели по степени удаления хлора и потерям цинка.

Таким образом, при температуре обжига 1000 °C и времени выдержки 3 ч степень удаления хлора составляет 73,5 %, а потери цинка остаются в пределах 20,8 %. При выдержке 9 ч удаление хлора практически завершается, достигая 97,4 %, при этом потери цинка находятся в пределах 19,8 %. При температуре обжига 1100 °C и времени выдержки 3 ч степень удаления хлора составляет 91,2 %, а потери цинка значительно увеличиваются, достигая 37,8 %. При выдержке 6 ч процесс удаления хлора фактически завершается, достигая 99,4 %, с потерями цинка приблизительно на том же высоком уровне в пределах 40,1 %.

Выводы

Литературные данные имеют противоречивые сведения о рациональности проведения высокотемпературного окислительного обжига ввиду потерь по цинку. Однако проведение экспериментальных исследований показало, что из пыли ЭДП, в которой цинк преимущественно содержится в виде ZnFe_2O_4 , возможно осуществить эффективное удаление хлора. Основными параметрами, влияющими на эффективность удаления

хлора, являются температура обжига и время выдержки. Максимальная эффективность достигается при температурах выше 900 °C и времени выдержки в печи больше 3 ч. При температуре 1000 °C и времени выдержки 9 ч наблюдается полное удаление хлора, при этом потери цинка могут достичь 20 мас. %.

Таким образом, метод высокотемпературного окислительного обжига при некоторой оптимальной температуре 900 или 1000 °C (чтобы не допустить больших потерь по цинку) может рассматриваться эффективной мерой дехлорирования пыли ЭДП и интегрироваться в существующее металлургическое производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Леонтьев Л.И., Дюбанов В.Г. Техногенные отходы черной и цветной металлургии и проблемы окружающей среды. *Экология и промышленность России*. 2011;(4):32–35.
Leont'ev L.I., Dyubanov V.G. Technogenic wastes of ferrous and non-ferrous metallurgy and environmental problems. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2011;(4):32–35. (In Russ.).
2. Адилов Г., Карева Н.Т., Рошин В.Е. Влияние меди и кремния на фазовые превращения в системе железо – углерод. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2024;67(1):73–75.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-1-73-75>
Adilov G., Kareva N.T., Roshchin V.E. Influence of copper and silicon on phase transformations in the iron – carbon system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(1):73–75. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-1-73-75>
3. Конакова А.Г., Осипова Е.А. Распространенность соединений цинка в окружающей среде и их роль для живых организмов. *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции. Оренбург, 2023*. 2023:4384–4387.
4. Адилов Г., Поволоцкий А.Д., Рошин В.Е. Термодинамическое моделирование восстановления металлов в медеплавильных шлаках и экспериментальная проверка результатов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2022;65(8):581–589.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>
Adilov G., Povolotskii A.D., Roshchin V.E. Thermodynamic modeling of metal reduction in copper-smelting slags and

- experimental verification of its results. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022;65(8):581–589. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-581-589>
5. Martins F.M., dos Reis Neto J.M., da Cunha C.J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1–3):417–425.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.041>
 6. Симонян Л. М., Демидова Н. В. Исследование процесса безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2020;63(8):631–638.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-631-638>
Simonyan L.M., Demidova N.V. Selective extraction of carbon-free zinc and lead from EAF-dust. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020;63(8):631–638. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-631-638>
 7. Рязанов А.Г., Корягин Ю.Д. Влияние режимов термообработки на фазовый состав цинкосодержащих материалов: выпускная квалификационная работа. 2017:14–16.
 8. Григорьев Е.В., Капелюшин Ю.Е. Изготовление, сушка и механические испытания брэксов из пыли электродугового сталеплавильного производства. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2023;79(4):334–339.
Grigor'ev E.V., Kapelyushin Yu.E. Manufacturing, curing and mechanical testing of BREX from electric arc furnace dust. *Ferrous Metallurgy. Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2023;79(4):334–339. (In Russ.).
 9. Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Дервянченко И.В., Кучеренко О.Л., Бондаренко М.Ю. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей. *Электрометаллургия*. 2009;(8):29–36.
Stovpchenko A.P., Kamkina L.V., Proidak Yu.S., Dervyanchenko I.V., Kucherenko O.L., Bondarenko M.Yu. Theoretical and experimental studies of composition and reducibility of dust of arc steelmaking furnaces. *Electrometallurgy*. 2009;(8):29–36. (In Russ.).
 10. Доронин И.Е. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли. *Металлург*. 2010;(10):48–53.
Doronin I.E. Industrial methods of steelmaking dust processing. *Metallurg*. 2010;(10):48–53. (In Russ.).
 11. Yoo J.M., Kim B.S., Lee J.C., Kim M.S., Nam C.W. Kinetics of the volatilization removal of lead in electric arc furnace dust. *Materials Transactions*. 2005;46(2):323–328.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.46.323>
 12. Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Kitajima Y., Inada Y., Morisawa S., Tsuno H. Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178(1–3):547–552.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.119>
 13. Chen W.S., Shen Y.H., Tsai M.S., Chang F.C. Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1–3):639–644.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.096>
 14. Chairaksa-Fujimoto R., Inoue Y., Umeda N., Itoh S., Nagasaka T. New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2015;22:788–797.
<https://doi.org/10.1007/s12613-015-1135-6>
 15. Якорнов С.А. Технология переработки цинкосодержащих пылей дуговых сталеплавильных печей с получением цинкового порошка: Диссертация ... кандидата технических наук. 2024:81–82,90,93.
 16. Chen W.S., Chou W.S., Wu C.C., Tsai M.S. Removal of chloride from EAF-dust by reactive roasting at low temperature. *100th Annual Conf. and Exhibition of the Air and Waste Management Association 2007*. ACE 2007, Air and Waste Management Association; 2007.
 17. Симонян Л.М., Демидова Н.В. Изучение поведения диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли ДСП. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(11):840–845.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-840-845>
Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans' behavior in the process of zinc and lead removing from EAF dust. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(11):840–845. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-840-845>
 18. Демин А.В., Рожков А.И., Грудницкий О.М., Николаев В.В., Феклистов А.В. Поиск способов утилизации пыли дуговых сталеплавильных печей на Белорусском металлургическом заводе. *Вестник КИГИТ*. 2014;2(44):40–49.
Demin A.V., Rozhkov A.I., Grudnitskii O.M., Nikolaev V.V., Feklistov A.V. Finding ways of recycling dust of arc steel furnaces at the Belarusian metallurgic plant. *Vestnik KIGIT*. 2014;2(44):40–49. (In Russ.).
 19. Leclerc N., Meux E., Lecuire J.M. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;91(1–3):257–270.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00394-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00394-6)

Сведения об авторах

Information about the Authors

Евгений Вячеславович Григорьев, инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет

E-mail: grigorev@susu.ru

Юрий Евгеньевич Капелюшин, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0002-3352-1780

E-mail: kapelyshnye@susu.ru

Evgenii V. Grigor'ev, Research Engineer of the Research Laboratory "Hydrogen Technologies in Metallurgy", South Ural State University
E-mail: grigorev@susu.ru

Yury E. Kapelyushin, Senior Researcher of the Research Laboratory "Hydrogen Technologies in Metallurgy", South Ural State University
ORCID: 0000-0002-3352-1780
E-mail: kapelyshnye@susu.ru

Арман Бильгенов, старший преподаватель кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии», Южно-Уральский государственный университет
ORCID: 0009-0001-8592-7870
E-mail: bilgenova@susu.ru

Дмитрий Владимирович Степанов, инженер-исследователь управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: aqaseq@gmail.com

Артур Алексеевич Халикулов, лаборант управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет
E-mail: artur.dragonil@mail.ru

Arman Bil'genov, Senior Lecturer of the Chair "Pyrometallurgical and Foundry Technologies", South Ural State University
ORCID: 0009-0001-8592-7870
E-mail: bilgenova@susu.ru

Dmitrii V. Stepanov, Research Engineer of Department of Scientific and Innovation Activities, South Ural State University
E-mail: aqaseq@gmail.com

Artur A. Khalikulov, Laboratory Assistant of Department of Scientific and Innovation Activities, South Ural State University
E-mail: artur.dragonil@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Е. В. Григорьев – проведение исследований, обработка данных, написание статьи.

Ю. Е. Капелюшин – научное руководство, написание статьи, редактирование статьи.

А. Бильгенов – редактирование статьи, анализ литературных данных.

Д. В. Степанов – проведение экспериментов, написание статьи, подготовка литературного обзора.

А. А. Халикулов – проведение экспериментов.

E. V. Grigor'ev – conducting the research, data processing, writing the text.

Yu. E. Kapelyushin – scientific guidance, writing and editing the text.

A. Bil'genov – editing the text, analysis of literary data.

D. V. Stepanov – conducting the experiments, writing the text, preparing a literary review.

A. A. Khalikulov – conducting the experiments.

Поступила в редакцию 20.05.2025

После доработки 27.06.2025

Принята к публикации 29.08.2025

Received 20.05.2025

Revised 27.06.2025

Accepted 29.08.2025

Над номером работали:

Л.И. Леонтьев, *главный редактор*

Е.В. Протопопов, *заместитель главного редактора*

Е.А. Ивани, *ответственный секретарь*

Л.П. Бащенко, *заместитель ответственного секретаря*

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

О.А. Долицкая, *научный редактор*

В.В. Расенец, *верстка, иллюстрации*

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

Подписано в печать 25.10.2025. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,5. Заказ 23327. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС.
119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1.
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



Results of the 16th International Scientific Conference “Physicochemical Foundations of Metallurgical Processes” named after Academician A.M. Samarin

Assessment of the technological possibility of joint processing of ilmenite and perovskite concentrates

Comparative analysis of kinetic and diffusion modes of natural gas combustion in EAF burners

Carburization of pellets to a carbon content of more than 4.5 % during metallization in shaft furnaces

Interaction of Al_2O_3 -based ceramics on with slag melt 45 % CaO – 40 % Al_2O_3 – 10 % SiO_2 – 5 % MgO

Correlation between the structure and properties of ferroalloys

Dependence of structure and properties of VT23 alloy on laser deposition parameters

Features of application of boron-containing slags in stainless steel smelting

Boron distribution between metal and slag during melting of metalized siderite concentrate in electric furnace

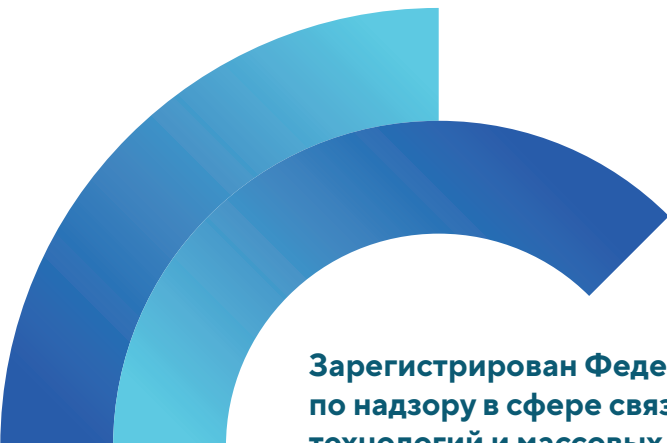
Formation of iron-carbon melts and technological aspects of carburization

Viscosity of liquid alloys of cobalt with silicon and boron: Experiment and calculation

Influence of amphoteric oxides content on valve effect characteristics of electric arc

Physico-chemical analysis of 12Kh18N9TL steel melts for quality control of cast products

Removal of chlorine from electric arc furnace dust by oxidative roasting



**Зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-35456.**

Подписной индекс 70383.

