

# ИЗВЕСТИЯ

## ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 61 Номер 11 2018



НАНОТЕХНОЛОГИИ  
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ЭКОНОМИКА  
УПРАВЛЕНИЕ

ОТ МГА К НИТУ «МИСиС»

100 ЛЕТ

1918-2018

ОТКРЫВАЕМ НОВЫЙ ВЕК

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

# ИЗВЕСТИЯ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

---

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

---

№ 11, 2018

Издается с января 1958 г. ежемесячно

Том 61

---

# ИЗВЕСТИЯ

## ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

### ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

**Главный редактор:** ЛЕОНТЬЕВ Л.И.  
(Российская Академия Наук, г. Москва)

**Заместитель главного редактора:** ПРОТОПОПОВ Е.В.  
(Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

#### Члены редакционной коллегии:

АЛЕШИН Н.П. (Российская Академия Наук, г. Москва)

АСТАХОВ М.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

АШИХМИН Г.В. (ОАО «Институт Цветмет-обработка», г. Москва)

БАЙСАНОВ С.О. (Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, Республика Казахстан)

БЕЛОВ В.Д. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

БРОДОВ А.А., редактор раздела «**Экономическая эффективность металлургического производства**» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва)

ВОЛЫНКИНА Е.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ГЛЕЗЕР А.М. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ГОРБАТЮК С.М. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела «**Металлургические технологии**» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

ПРОМОВ В.Е. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ДМИТРИЕВ А.Н. (Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург)

ДУБ А.В. (ЗАО «Наука и инновации», г. Москва)

ЗИНГЕР Р.Ф. (Институт Фридриха-Александра, Германия)

ЗИНИГРАД М. (Институт Ариэля, Израиль)

ЗОЛОТУХИН В.И. (Тулский государственный университет, г. Тула)

КОЛМАКОВ А.Г. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск)

КОСТИНА М.В. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ЦНИИТМаш», г. Москва)

КУРГАНОВА Ю.А. (МГУТ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)

КУРНОСОВ В.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ЛАЗУТКИН С.С. (ГК «МетПром», г. Москва)

ЛИНН Х. (ООО «Линн Хай Терм», Германия)

ЛЫСАК В.И. (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград)

МЫШЛЯЕВ Л.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

НИКУЛИН С.А. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ОСТРОВСКИЙ О.И. (Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия)

ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., редактор раздела

«**Ресурсосбережение в черной металлургии**»

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела

«**Инновации в металлургическом промышленном**

**и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах**» (Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)

РАШЕВ Ц.В., редактор раздела «**Стали особого назначения**» (Академия наук Болгарии, Болгария)

РУДСКОЙ А.И. (Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург)

СИВАК Б.А. (АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», г. Москва)

СИМОНЯН Л.М., редактор раздела «**Экология и рациональное природопользование**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

СМИРНОВ Л.А. (ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург)

СОЛОДОВ С.В., редактор раздела

«**Информационные технологии и автоматизация в черной металлургии**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

СПИРИН Н.А. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

ТАНГ ГУОИ (Институт перспективных материалов университета Циньхуа, г. Шеньжень, Китай)

ТЕМЛЯНЦЕВ М.В. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ФИЛОНОВ М.Р., редактор раздела «**Материаловедение**» (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ШЕШУКОВ О.Ю. (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

ШПАЙДЕЛЬ М.О. (Швейцарская академия материаловедения, Швейцария)

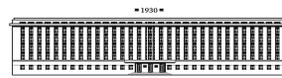
ЮРЬЕВ А.Б. (АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк)

ЮСУПОВ В.С. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

#### Учредители:



Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»



Сибирский государственный индустриальный университет

Настоящий номер журнала подготовлен к печати  
Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

#### Адреса редакции:

119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 4  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Тел.: (495) 638-44-11, (499) 236-14-27  
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@misis.ru  
www.fermet.misis.ru

654007, Новокузнецк, 7,  
Кемеровской обл., ул. Кирова, д. 42  
Сибирский государственный индустриальный университет,  
Тел.: (3843) 74-86-28  
E-mail: redjizvz@sibsiiu.ru

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

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» индексируется в международной базе данных Scopus.

# IZVESTIYA

## VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA

---

# IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY

---

**Editor-in-Chief:** LEONT'EV L.I.  
(Russian Academy of Sciences, Moscow)

**Deputy Editor-in-Chief:** PROTOPOPOV E.V.  
(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

---

### Editorial Board:

N.P. ALESHIN (Russian Academy of Sciences, Moscow)

G.V. ASHIKHMIN (JSC "Institute  
Tsvetmetobrabotka", Moscow)

M.V. ASTAKHOV (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

S.O. BAISANOV (Abishev Chemical-Metallurgical  
Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan)

V.D. BELOV (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

A.A. BRODOV, Editor of the section "**Economic  
efficiency of metallurgical production**" (IP Bardin  
Central Research Institute for Ferrous Metallurgy,  
Moscow)

A.N. DMITRIEV (Institute of Metallurgy, Ural  
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal  
University, Ekaterinburg)

A.V. DUB (JSC "Science and Innovations", Moscow)

M.R. FILONOV, Editor of the section "**Material  
science**" (National Research Technological University  
"MISIS", Moscow)

A.M. GLEZER (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

S.M. GORBATYUK (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

K.V. GRIGOROVICH, Editor of the section "**Metallur-  
gical Technologies**" (Baikov Institute of Metallurgy and  
Materials Science of RAS, Moscow)

V.E. GROMOV (Siberian State Industrial University,  
Novokuznetsk)

A.G. KOLMAKOV (Baikov Institute of Metallurgy and  
Materials Science of RAS, Moscow)

V.M. KOLOKOL'TSEV (Magnitogorsk State Technical  
University, Magnitogorsk)

M.V. KOSTINA (Baikov Institute of Metallurgy and  
Materials Science of RAS, Moscow)

K.L. KOSYREV (JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow)

YU.A. KURGANOVA (Bauman Moscow State  
Technical University, Moscow)

V.V. KURNOSOV (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

S.S. LAZUTKIN (Group of Companies "MetProm",  
Moscow)

H. LINN (Linn High Therm GmbH, Hirschbach,  
Germany)

V.I. LYSAK (Volgograd State Technical University,  
Volgograd)

L.P. MYSHLYAEV (Siberian State Industrial  
University, Novokuznetsk)

S.A. NIKULIN (National Research Technological  
University "MISIS", Moscow)

O.I. OSTROVSKI (University of New South Wales,  
Sidney, Australia)

G.S. PODGORODETSKII, Editor of the section  
"**Resources Saving in Ferrous Metallurgy**" (National  
Research Technological University "MISIS", Moscow)

I.YU. PYSHMINTSEV, Editor of the section  
"**Innovations in metallurgical industrial and  
laboratory equipment, technologies and materials**"  
(Russian Research Institute of the Pipe Industry,  
Chelyabinsk)

TS.V. RASHEV, Editor of the section "**Superduty steel**"  
(Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria)

A.I. RUDSKOI (Peter the Great Saint-Petersburg  
Polytechnic University, Saint-Petersburg)

O.YU. SHESHUKOV (Ural Federal University,  
Ekaterinburg)

L.M. SIMONYAN, Editor of the section "**Ecology  
Rational Use of Natural Resources**" (National Research  
Technological University "MISIS", Moscow)

R.F. SINGER (Friedrich-Alexander University,  
Germany)

B.A. SIVAK (VNIIMETMASH Holding Company,  
Moscow)

L.A. SMIRNOV (OJSC "Ural Institute of Metals",  
Ekaterinburg)

S.V. SOLODOV, Editor of the section "**Information  
Technologies and Automatic Control in Ferrous  
Metallurgy**" (National Research Technological University  
"MISIS", Moscow)

M. SPEIDEL (Swiss Academy of Materials, Switzerland)

N.A. SPIRIN (Ural Federal University, Ekaterinburg)

TANG GUOI (Institute of Advanced Materials of  
Tsinghua University, Shenzhen, China)

M.V. TEMLYANTSEV (Siberian State Industrial  
University, Novokuznetsk)

E.P. VOLYNKINA (Siberian State Industrial  
University, Novokuznetsk)

A.B. YUR'EV (OJSC "ZSMK", Novokuznetsk)

V.S. YUSUPOV (Baikov Institute of Metallurgy and  
Materials Science of RAS, Moscow)

M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel)

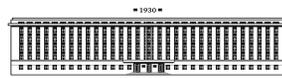
V.I. ZOLOTUKHIN (Tula State University, Tula)

---

### Founders:



National Research Technological University "MISIS"



Siberian State Industrial University

---

This issue of the journal was prepared by  
National Research Technological University "MISIS"

### Editorial Addresses:

119991, Moscow, Leninskii prosp., 4  
National Research Technological University "MISIS",  
Tel.: +7 (495) 638-44-11, +7 (499) 236-14-27  
E-mail: fermet.misis@mail.ru, ferrous@sisis.ru  
www.fermet.misis.ru

654007, Novokuznetsk, Kemerovo region,  
Kirova str., 42  
Siberian State Industrial University,  
Tel.: +7 (3843) 74-86-28  
E-mail: redjizvz@sibsiu.ru

---

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is included in the "List of the leading peer-reviewed scientific journals and publications, in which should be published major scientific results of dissertations for the degree of doctor and candidate of sciences" by the decision of the Higher Attestation Commission.

---

The journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is indexed in Scopus.

---

Journal "Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous metallurgy" is registered  
in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications **PI number FS77-35456**

## СОДЕРЖАНИЕ

Филонов М.Р. Создатели будущего ..... 833

### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Зиновеев Д.В., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Коваленко Л.В., Леонтьев Л.И. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы ..... 843
- Леушина Л.И., Леушин И.О., Плохов С.В., Деев В.Б. О перспективах рециклинга боя кварцевых керамических оболочек литья по выплавляемым моделям ..... 859
- Ширяев А.Г., Четвериков С.Г., Чикалов С.Г., Пышминцев И.Ю., Крылов П.В. Технологии производства стальных бесшовных труб для добычи трудноизвлекаемых углеводородов ..... 866
- Уманский А.А., Думова Л.В. Исследование комплексного влияния параметров выплавки рельсовой электростали на качество рельсовой продукции и технико-экономические показатели ее производства ..... 876
- Шинкин В.Н. Упругопластический изгиб круглого стального бруса. Сообщение 2. Остаточные напряжения ..... 884

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Вязникова Е.А., Быков А.С., Ведмидь Л.Б. Изменение фазового состава сидеритов Бакальского месторождения при нагреве ..... 891

### МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Гусев А.И., Усольцев А.А., Козырев Н.А., Кибко Н.В., Башенко Л.П. Разработка порошковой проволоки для наплавки деталей, работающих в условиях износа ..... 898
- Кудрявцев А.С., Охупкин К.А. Влияние длительного теплового старения в составе теплообменного оборудования реакторной установки на быстрых нейтронах на структуру и свойства аустенитной хромоникелевой стали ..... 907

### ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

- Кудряшова И.А., Харлампенков Е.И., Захарова Н.В. Эколого-экономические аспекты производства винилхлорида на основе использования сырьевых ресурсов коксохимического предприятия ..... 914

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Захаров Н.И., Тупилко И.В. Приложение закона Сиверса к исследованию процессов теплопереноса при дегазации расплавленных металлов от растворенного азота в электростатическом поле докритических напряженностей ..... 920

## CONTENTS

M.R. Filonov Creators of the future ..... 833

### METALLURGICAL TECHNOLOGIES

- D.V. Zinoveev, P.I. Grudinskii, V.G. Dyubanov, L.V. Kovalenko, L.I. Leont'ev Global recycling experience of red mud – a review. Part I: Pyrometallurgical methods ..... 843
- L.I. Leushina, I.O. Leushin, S.V. Plokhov, V.B. Deev Recycling of shards of quartz ceramic shells from investment casting ..... 859
- A.G. Shiryayev, S.G. Chetverikov, S.G. Chikalov, I.Yu. Pyshmintsev, P.V. Krylov Manufacturing technologies of steel seamless tubes for production of hard-to-recover hydrocarbons ..... 866
- A.A. Umanskii, L.V. Dumova Integrated influence of melting parameters of rail steel on rail products quality and technical and economic indicators of the production ..... 876
- V.N. Shinkin Elastoplastic bend of round steel beam. Message 2. Residual stresses ..... 884

### PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

- O.Yu. Sheshukov, M.A. Mikheenkov, E.A. Vyaznikova, A.S. Bykov, L.B. Vedmid' Changes in phase composition of siderites of the Bakal deposit at heating ..... 891

### MATERIAL SCIENCE

- A.I. Gusev, A.A. Usol'tsev, N.A. Kozyrev, N.V. Kibko, L.P. Bashchenko Development of flux-cored wire for surfacing of parts operating under conditions of wear ..... 898
- A.S. Kudryavtsev, K.A. Okhapkin Effect of long-term thermal aging in heat exchange equipment of fast neutron switchgears on the structure and properties of austenitic chromium-nickel steel ..... 907

### ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

- I.A. Kudryashova, E.A. Kharlampenkov, N.V. Zakharova Ecological and economic aspects of vinyl chloride production based on the use of raw materials of coking plant ..... 914

### SHORT REPORTS

- N.I. Zakharov, I.V. Tupilko Application of Siverts law to the study of heat and mass transfer processes during the molten metals degassing from dissolved nitrogen in an electrostatic field of subcritical strengths ..... 920

# СОЗДАТЕЛИ БУДУЩЕГО

Совместный проект ИД «Коммерсантъ» и НИТУ «МИСиС»

*Филонов М.Р., д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям (filonov@misis.ru)*

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

**История НИТУ «МИСиС» уходит корнями в далекое прошлое, когда в 1918 г. была основана Московская горная академия (МГА). МГА, созданная на базе горного факультета Варшавского политехнического университета, который в годы Первой мировой войны был эвакуирован в Москву, стала одним из первых технических вузов в Советской России. Несмотря на то, что шла Гражданская война и в стране царил разуха, академия уже через год активно работала, привлекая лучшие научные и преподавательские кадры того времени. Изначально МГА задумывалась как исключительно образовательное учреждение, однако уже в первые годы своего существования в ней были созданы научно-исследовательские лаборатории, в дальнейшем переросшие в отдельные исследовательские институты. Так, уже в 1919 г. ученые академии изучали свойства радиоактивных элементов, для чего была учреждена специальная кафедра, а курс «Радиоактивные вещества» был включен в учебный план.**

Преподаватели академии и ее выпускники – это плеяда выдающихся специалистов, внесших колоссальный вклад в развитие советской промышленности и вплоть до 50-х годов прошлого века определявших повестку всех профильных научных направлений (материаловедческого, металлургического, горно-рудного и геологоразведочного). К примеру, усилиями И.М. Губкина в СССР началась активная нефтегазовая разведка, в ходе которой был открыт, в частности, Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн, получивший назва-

ние «Второго Баку». Губкину же принадлежит идея крупномасштабного исследования Курской магнитной аномалии, которое привело к открытию крупнейшего в мире месторождения железной руды. Выпускник МГА Е.П. Славский почти тридцать лет возглавлял советский атомный проект, будучи министром среднего машиностроения СССР. А.П. Завенягин, также учившийся в МГА и ставший первым ректором Московского института стали, руководил Магнитогорским металлургическим комбинатом, а позже возглавил строительст-



Здание Московской горной академии. 1930 г.

Moscow Mining Academy. 1930



*Леонид Вайсберг, доктор технических наук, профессор, академик РАН, Председатель совета директоров «Механообртехника», член Международного научного совета НИТУ «МИСиС»*

«Московская горная академия образовалась именно тогда, когда нужна была индустриализация страны, нужны были специалисты в области минерально-сырьевых ресурсов. Академия дала отрасли руководителей. Это были знаковые люди, которые много сделали для своей страны. Нынешнему поколению студентов НИТУ «МИСиС» повезло – они учатся в университете, где созданы фантастические условия для жизни и учебы».

во Норильского горно-металлургического комбината. В послевоенные годы он занимал должности министра среднего машиностроения и председателя комитета по использованию атомной энергии. Черную металлургию СССР долгие годы возглавлял И.Ф. Тевосян, а цветной металлургией руководил П.Ф. Ломако.

С началом масштабной индустриализации МГА была реорганизована и разделена на шесть отраслевых вузов: горный, черной металлургии, цветных металлов и золота, торфяной, нефтяной и геологоразведочный. Институт черной металлургии приказом первого ректора Завенягина практически сразу же был переименован в Московский институт стали (МИС). В те времена

стране были как воздух нужны специалисты и организаторы промышленности, способные сразу по окончании вуза руководить технологическими процессами на крупных индустриальных объектах, умеющие создавать новые агрегаты и технологии, новые материалы. Развитие металлургии в значительной степени определяло уровень и многих других отраслей народного хозяйства, а также уровень обороноспособности страны. Закончив МИС, молодые инженеры отправлялись на производство, и за годы первых пятилеток им удалось решить сложнейшую задачу – модернизировать советскую промышленность. К концу 30-х годов прошлого века техническая и экономическая отсталость страны была практически ликвидирована.

В страшные годы Великой отечественной войны само спасение страны зависело от того, удастся ли флагманам индустрии решить новые, иногда казалось – нерешаемые задачи, которые возникали у советской промышленности. Горнякам и металлургам удалось сделать невозможное. Так, в 1941 – 1942 гг. была проведена грандиозная эвакуация крупных промышленных объектов, не имеющая аналогов в мировой истории. Важнейшую роль в вывозе заводов в восточные регионы страны и запуске этих объектов сыграли выпускники институтов. Они проявили не только высочайший профессионализм, но и боевую отвагу – зачастую оборудование приходилось эвакуировать под огнем противника. В результате героических усилий тружеников тыла уже в 1943 г. нехватка металла для оборонных



Студенты Московского института стали и сплавов им. И.В. Сталина, сталинские стипендиаты на занятиях в лаборатории металлографии: второй слева – С.С. Горелик, третий слева – Н.Т. Чеботарев. 1940 г.

Students of the Moscow Institute of Steel and Alloys named after I.V. Stalin, Stalin scholars in the laboratory of metallography; 2<sup>nd</sup> from left – S.S. Gorelik, 3<sup>rd</sup> from left – N.T. Chebotarev. 1940

заводов страны была ликвидирована. Неоценим вклад специалистов института в создание новых сплавов для военной техники, без которых невозможно себе представить Великую Победу. Как следствие – за успешную работу по подготовке кадров для черной металлургии МИС получил в 1944 г. свою первую награду – орден Трудового Красного знамени.

Если в довоенное время институт делал упор на подготовку инженерных кадров для предприятий промышленности, то после войны приоритетом стала научно-исследовательская работа. Формировались новые научные школы, расширялся исследовательский профиль, открывалось все больше лабораторий – институт преобразовывался в политехнический вуз, который, отвечая требованиям времени, готовил теперь не только металлургов, но также и физических химиков, специалистов по полупроводниковым и радиоактивным материалам. Эти кадры были, в частности, крайне востребованы в двух основных советских проектах послевоенных лет – атомном и космическом. В создании и развитии высоких технологий для космической и ядерной программ непосредственное участие принимали инженеры и ученые института, который с 1962 г. получил название Московский институт стали и сплавов.

Реформирование деятельности института, переориентировавшее МИСиС на решение новых задач государственной важности по развитию материаловедения, было проведено ректором МИС В.П. Елютиным – выдающимся государственным деятелем, уче-



*Анатолий Седых, председатель Совета директоров ОМК, выпускник Московского института стали и сплавов*

«Когда я поступил в 1982 г. в МИСиС, Владимир Андреевич Роменец был первым проректором, профессором. Он читал нам курс «Введение в специальность». И именно на лекциях Владимира Андреевича я понял, что сделал абсолютно правильный выбор, решив стать металлургом. Владимир Андреевич был влюблен в металлургию и в свою профессию. И этим, конечно, заражал всех окружающих.

Он добился огромных успехов в развитии нашей отрасли, сделал десятки прорывных открытий, которые и сегодня применяются по всему миру. Кроме этого, Владимир Андреевич внес огромный вклад в развитие инфраструктуры МИСиС».

ным-металлургом и педагогом. Окончив МИС в 1930 г., уже в 1945 г. он возглавил институт, и именно Елютин инициировал открытие факультета физической химии, запустившее процесс «научной модернизации» вуза. В институте было открыто три новых факультета, и за полтора десятилетия МИСиС из отраслевого металлургического института превратился в многопрофильный политехнический вуз. Этот прорыв обеспечили такие представители руководства института, как ректоры



Ректор Московского института стали и сплавов, профессор, доктор технических наук В.И. Явойский. 1967 г.

Rector of the Moscow Institute of Steel and Alloys, Professor, Dr. Sci.(Eng.) V.I. Yavoiski. 1967



*Андрей Варичев, Генеральный директор УК «Металлоинвест»*

«Металлоинвест плодотворно сотрудничает с НИТУ «МИСиС» и его филиалами в Старом Осколе и Новотроицке. В нашей компании работают сотни выпускников университета, а в Центре инноваций Металлоинвеста активно стажироваются студенты. Сейчас на базе университета по программе повышения квалификации «Институт лидеров производства» 206 сотрудников наших предприятий повышают свои технические компетенции, улучшают навыки проектной работы, учатся цифровой трансформации.

Хочу отметить запущенную в этом году на ОЭМК сталеплавильную лабораторию. Её ядром является вакуумно-индукционная печь с небольшой загрузкой. Она дает возможность оперативно проводить опытные плавки в малых объемах. В лаборатории можно производить специальные стали и сплавы сложного состава. Это позволяет ОЭМК решать практически любые задачи по освоению новых марок стали.

Предмет гордости – образовательно-профориентационный выставочный центр «Железно!», открытый нами в 2014 г. совместно с Политехническим музеем и НИТУ «МИСиС». Проект стал центром притяжения для школьников и молодёжи, поддерживая престиж и перспективы металлургических профессий».

В.И. Явойский, П.И. Полухин, проректор В.А. Роме-нец и др.

Надо сказать, что реформаторская деятельность В.П. Елютина не ограничилась масштабами вуза. Позже на посту министра высшего и среднего специального образования СССР, который он занимал несколько десятилетий, с 1954 по 1985 г., именно Елютин создал знаменитую позднесоветскую систему высшего образования, восхищавшую весь мир. Нынешний НИТУ «МИСиС», развивая потенциал, сформированный Елютиным, чтит и преумножает традиции отечественной инженерной школы.

Сегодня НИТУ «МИСиС», как в свое время МИСиС и МГИ, принимает непосредственное участие в формировании образовательной и научной повестки страны, совместно с государственными структурами и бизнес-сообществом, решая инженерные и исследовательские задачи, направленные на укрепление благосостояния России и ее научного потенциала, на строительство цифровой экономики.

Являясь одним из ведущих технических вузов России, университет активно развивает такие стратегически важные для страны направления как биомедицина, нанотехнологии и ИТ, оставаясь лидером в традиционных для себя областях: материаловедении, металлургии и горном деле.

Став в 2013 г. одним из победителей Программы повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди мировых научно-образовательных центров (Проект 5-100), НИТУ «МИСиС» уделяет большое внимание развитию университета, как ведущего научно-образовательного центра страны.

НИТУ «МИСиС» пять раз становился победителем конкурса мегагрантов Правительства РФ, в результате которого были созданы лаборатории, являющиеся сегодня лидерами в своих областях не только в России, но и за рубежом. Так, под руководством профессора Алексея Устинова, возглавляющего лабораторию «Сверхпроводящие метаматериалы» НИТУ «МИСиС», группой российских ученых был впервые измерен, а потом создан первый отечественный кубит. Начав заниматься квантовыми технологиями в 2011 г., сегодня университет является одним из лидеров этого направления – в 2018 г. вуз выиграл конкурс Российской венчурной компании на создание Центра НТИ по квантовым коммуникациям. В будущем Центр НТИ станет основой для формирования консорциума, в который войдут также Российский квантовый центр, Математический институт имени Стеклова, РАНХиГС, ТГУ и другие профильные организации.

НИТУ «МИСиС» сотрудничает с ведущими мировыми научными центрами, принимает участие в международных коллаборациях уровня MegaScience – LHCb, SHiP, Horizon 2020. В 2017 г. в университете был создан Центр инфраструктурного взаимодействия и партнерства MegaScience, основная цель которого – координация международного сотрудничества университета в сфере масштабных научных и образовательных проектов, развитие академической мобильности. В этом же году НИТУ «МИСиС» стал первым российским вузом, подписавшим соглашение о сотрудничестве с Европейской организацией по ядерным исследованиям (CERN), практическим результатом которого стал совместный курс по подготовке молодых специалистов для разработки перспективных технологий и материалов для поиска новых физических эффектов в экспериментах CERN.

За время участия в Проекте 5-100 в университете были созданы более 30 научно-исследовательских лабораторий и инжиниринговых центров, не уступающих лучшим зарубежным центрам по интенсивности научной работы и возглавляемые ведущими учеными России и мира. Созданная научно-исследовательская инфраструктура позволила заметно увеличить объем исследований – НИТУ «МИСиС» совместно с бизнес-партнерами проводит более 500 научно-исследовательских разработок и опытно-конструкторских работ в год. Как результат, за это время более чем в два раза выросла публикационная активность университета, а цитируемость статей – более чем в три раза. Сегодня университет занимает первое место среди вузов-участников Проекта 5-100 по количеству пу-



Встреча Председателя Правительства РФ Дмитрия Анатольевича Медведева со студентами НИТУ «МИСиС» 24 января 2014 г.

Chairman of the Russian Government, Dmitrii Anatolievich Medvedev with the students of NUST "MISiS", January 24, 2014

бликаций в области инжиниринга и материаловедения за последние пять лет.

Продолжая уже вековую традицию, университет очень тесно работает с бизнесом и число компаний-партнеров приближается к двум тысячам. Среди них крупнейшие отечественные и зарубежные металлургические, сырьевые, энергетические компании, лидеры IT и финансового рынка. В их число входят такие корпорации, как Металлоинвест, ОМК, Росатом, Каракан-инвест, Северсталь, Сбербанк, Внешэкономбанк, Норильский никель, РУСАЛ и многие другие. Сегодня это сотрудничество не ограничивается совместными научно-исследовательскими проектами, большое внимание уделяется образовательным программам, направленным на подготовку и переподготовку квалифицированных специалистов, а также социальным проектам.

За счет этого взаимодействия происходит глобальная модернизация производств и коммерциализация научных разработок. Так, в этом году по заказу ПАО «Северсталь», гиганта российской металлургии, ученые НИТУ «МИСиС» разработали новый сплав для нефтепроводов, который продлит срок их службы вдвое и позволит снизить экологические риски от нефтедобычи. В 2017 г. университет совместно с компанией РУСАЛ, одним из крупнейших в мире производителей алюминия, учредил Институт легких материалов и технологий (ИЛМиТ). Здесь создаются новые материалы для различных высокотехнологичных отраслей машиностроения и разрабатываются аддитивные технологии и алюминий-ионные аккумуляторы.

В результате преобразований, которые и сегодня происходят в университете, НИТУ «МИСиС» входит в предметные рейтинги THE, QS и ARWU сразу по шести направлениям, занимая 30-е место в мире в категории «Инжиниринг – Горное дело» и входя в ТОП-100 по направлению «Инжиниринг – Металлургия». Являясь ведущим российским вузом в области материаловедения, в мире университет занимает позицию 201+.

Поскольку университет поддерживает тесную связь с сотнями зарубежных вузов по программам академи-



*Алевтина Черникова, ректор НИТУ «МИСиС», профессор, д.э.н.*

«Вхождение в глобальные и предметные рейтинги лучших университетов мира – это закономерный результат системной работы и планомерно-проводимой политики НИТУ «МИСиС» по развитию приоритетных научных направлений. Фактически, сейчас мы получаем результаты работы, начатой в 2013 – 2014 гг. по созданию научно-исследовательских лабораторий и научно-образовательных центров, которые возглавили в результате победы в открытых международных конкурсах ведущие ученые России и мира, активизации научных исследований, и как итог – увеличению количества публикаций в научных журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus».

ческой мобильности, двойных дипломов и стажировок, большой упор делается на изучение иностранных языков. В 2011 г. НИТУ «МИСиС» и Кембриджский университет запустили уникальную языковую программу Touchstone@Misis специально для студентов технических специальностей. В качестве примера международного научного сотрудничества вузов можно привести коллаборацию с итальянским Национальным институтом ядерной физики (INFN) и Неаполитанским университетом им. Фридриха II (UNINA), наряду с НИТУ «МИСиС» участвующими в эксперименте ShiP Европейской организации по ядерным исследованиям.

В качестве ведущего технического университета, кузницы высокопрофессиональных инженерных кадров, НИТУ «МИСиС» принимает самое активное участие в создании условий для перехода страны к цифровой экономике.

В частности, университет совместно с Внешэкономбанком в 2017 г. открыл первый в России Центр блокчейн-компетенций, объединяющий ведущих мировых экспертов и российских практиков для реализации пилотных проектов на базе технологий блокчейн в разных сферах деятельности: от регистрации сделок с недвижимостью до мониторинга цепочек поставок лекарственных препаратов.

В последние годы передовые университеты ищут способы сократить временные затраты на усвоение учебного материала и повысить эффективность образовательного процесса. Наилучший результат показали форматы MOOC (массовых открытых онлайн-курсов) и Blended Learning (смешанного обучения). НИТУ «МИСиС» в 2015 г. совместно с семью российскими ведущими университетами основал Национальную платформу открытого образования, где сегодня размещено уже более 300 онлайн-курсов. В 2017 г. вуз стал участником приоритетного проекта в области образования «Совре-

менная цифровая образовательная среда в Российской Федерации», нацеленного на повышение доступности качественного образования для всех граждан страны. Способствуя поиску новых, лучших практик обучения и их внедрения, НИТУ «МИСиС» стал идеологом и организатором крупнейшей в Европе глобальной конференции по технологиям в образовании #EdCrunch.

НИТУ «МИСиС» был и остается верен традициям, заложенным с момента основания Московской горной академии, – способствовать научно-технологическому прогрессу страны, оперативно реагируя на вызовы эпохи.



*Алевтина Черникова, ректор  
НИТУ «МИСиС», профессор, д.э.н.*

«За 100 лет МГА прошла яркий путь. Вся деятельность Московской горной академии и созданных на ее основе институтов неразрывно связана с историей страны. Находясь на острие научно-технического прогресса, университет всегда отвечал на вызовы времени: участвовал в создании крупнейших проектов эпохи индустриализации, занимался послевоенным восстановлением страны, был активным участником атомного и космического проектов, формировал известные сегодня во всем мире научные школы и развивал международное академическое сотрудничество. Мы открываем новый век, ставя перед собой цель – стать одним из лучших технических университетов мира. Для этого у нас есть все необходимое: правильно выбранная стратегия, высокопрофессиональные преподаватели и сотрудники, талантливые студенты, поддержка наших бизнес-партнеров».

УДК 669.054.83

**ОБЗОР МИРОВОЙ ПРАКТИКИ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ.  
ЧАСТЬ 1. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ\****Зиновеев Д.В.<sup>1</sup>, младший научный сотрудник лаборатории «Физико-химия и технология переработки железорудного сырья» (zinoveevIMET@yandex.ru)**Грудинский П.И.<sup>1</sup>, младший научный сотрудник**Дюбанов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н., заведующий лабораторией «Физико-химия и технология переработки железорудного сырья» (dyuba@ultra.imet.ac.ru)**Коваленко Л.В.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией новых металлургических процессов**Леонтьев Л.И.<sup>1,2,3</sup>, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник*<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>3</sup> Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

**Аннотация.** В обзоре проанализированы работы, направленные на поиск эффективного решения проблемы переработки красных шламов (остатков боксита) – отходов, образующихся в процессе производства глинозема способом Байера. В зависимости от состава исходных бокситов и технологии в процессе производства 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т этих отходов. На сегодняшний день накоплено около 4 млрд т красных шламов. Основное их количество не перерабатывается, а складывается в специальные шламохранилища, что приводит к опасному загрязнению окружающей среды. В 2010 г. в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, в результате чего около 700 тыс. м<sup>3</sup> шламов были выброшены в окружающую среду, что привело к гибели 10 человек, разрушению около 350 домов и загрязнению значительных территорий. Несмотря на то, что красные шламы, полученные на разных заводах, значительно отличаются по химическому и фазовому составу, основной их составляющей являются минералы, содержащие железо. Поэтому они могут быть рассмотрены, в первую очередь, как источник сырья для металлургической промышленности. В обзоре изучены пирометаллургические технологии переработки красных шламов, включающие как способы низкотемпературного восстановления при температурах 1050 – 1200 °С, так и восстановительную плавку. Рассмотрены способы утилизации получаемых шлаков, которые могут быть использованы для извлечения глинозема, титана и РЗМ, получения строительных материалов, таких как цементы различных марок, минеральная вата и флюсовые материалы для металлургии. Изучены также способы обезшлачивания, сушки и окускования красных шламов. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения утилизации большого количества шламов и исключения образования дополнительных отходов являются пирометаллургические технологии, которые позволяют выделять железо в отдельный продукт, а полученный шлак использовать для производства строительных материалов или металлургических флюсов. Настоящая работа является первой из трех связанных статей, рассматривающих мировой опыт рециклинга красных шламов различными способами.

**Ключевые слова:** красный шлам, остаток боксита, пирометаллургия, извлечение металлов, рециклинг, чугуны, оксиды железа.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858

**ВВЕДЕНИЕ**

С ростом мирового потребления алюминия увеличивается количество отходов, образующихся в процессе производства глинозема по способу Байера – красных шламов. В зависимости от состава исходных бокситов и технологии, на 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т этих отходов [1 – 2]. До сих пор красные шламы не перерабатываются, а складываются в специальные шламохранилища. Каждое такое хранилище представляет собой резервуар высотой 30 – 50 м, который занимает 10 – 50 га земельной площади и вмещает десятки миллионов тонн шламов [3]. Затраты на содержание

старых шламохранилищ и постройку новых велики. В мире уже накоплено от 2,7 [4, 5] до 4 [6] млрд т этих отходов, а объем складирования только уральских алюминиевых заводов в настоящее время составляет 100 – 300 млн т [4]. На рис. 1 представлен вид шламохранилищ в различных странах.

Из-за высокого содержания щелочи и мелкодисперсности складирование шламов представляет опасность для человека и окружающей среды [7, 8]. В 2010 г. в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, в результате чего около 700 тыс. м<sup>3</sup> шламов были выброшены в окружающую среду, что привело к гибели 10 человек, разрушению около 350 домов и загрязнению значительных территорий [9, 10]. На рис. 2 показаны фотографии прорыва дамбы с красным шламом, слу-

\* Работа выполнена по программе Президиума РАН №39 – № АААА-А18-118031490064-3.

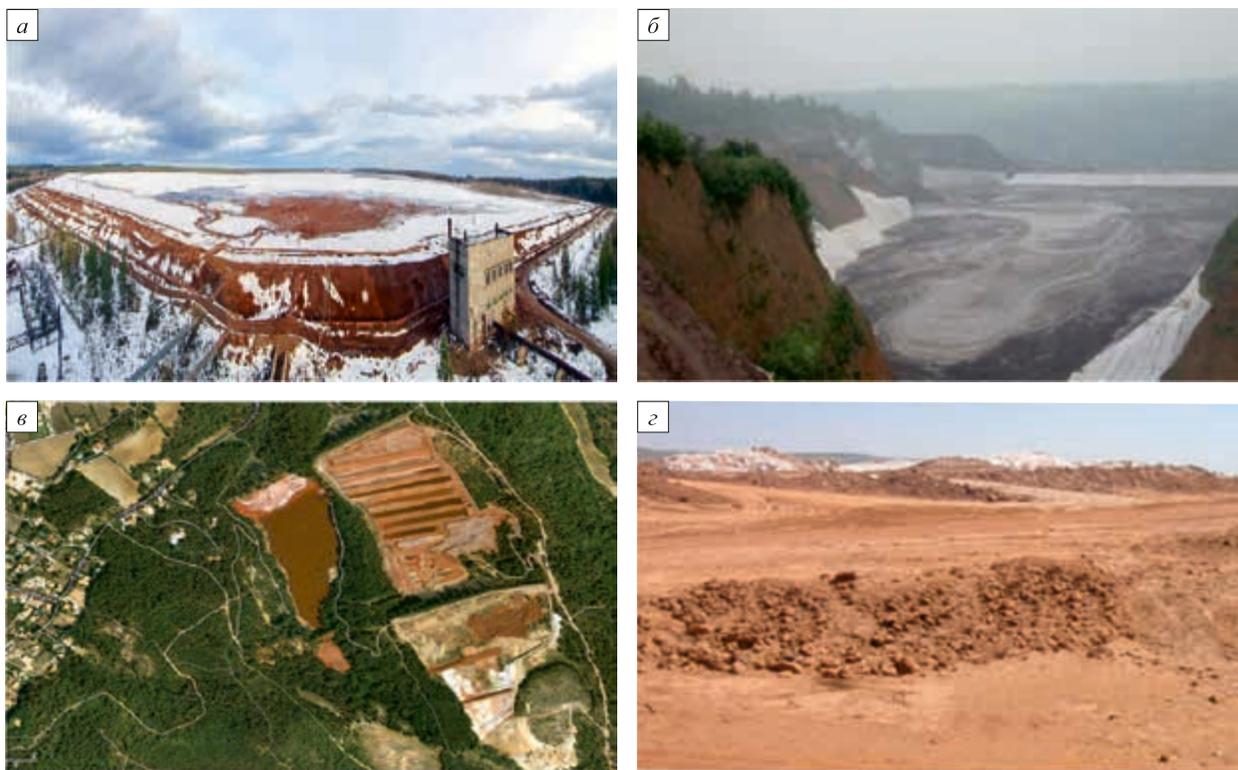


Рис. 1. Шламохранилища красного шлама:  
*a* – Россия; *б* – Китай; *в* – Франция; *г* – Индия

Fig. 1. Depositories of red mud:  
*a* – Russia; *b* – China; *v* – France; *z* – India

чившегося в Венгрии 4 октября 2010 г., а также затопление шламом поселка Колонтар.

Исследования по переработке красных шламов ведутся по всему миру и в настоящее время разработаны сотни способов их утилизации. В последние годы число публикаций по теме рециклинга красных шламов значительно возросло. На рис. 3 представлен график изменения количества публикаций по тематике рециклинга красных шламов по данным реферативной базы Scopus.

Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор лишь незначительная часть красных шламов подвергается переработке, что обусловлено низкой рентабельностью большинства технологий, высокими капитальными затратами на освоение новых и сложностью реализации получаемой продукции.

Многокомпонентный состав этих отходов позволяет использовать их в разных отраслях промышленности [11 – 20]. Способы переработки красных шламов можно условно разделить на пирометаллургические,



Рис. 2. Выброс красного шлама в г. Айка (Венгрия)

Fig. 2. Emission of red mud

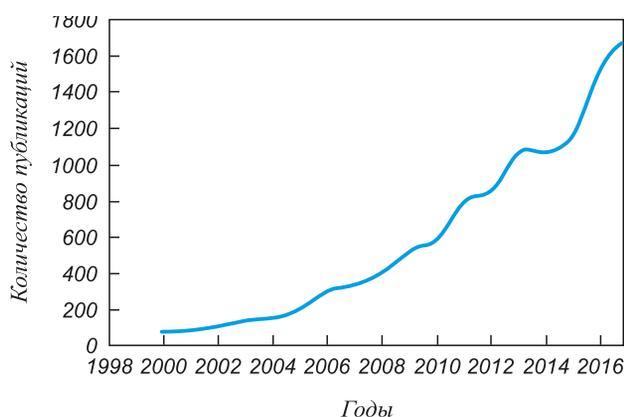


Рис. 3. Количество публикаций с 2000 по 2016 г. по запросам «red mud» или «bauxite residue» в реферативной базе Scopus

Fig. 3. Amount of publications from 2000 to 2016 in the request of “red mud” or “bauxite residue” in Scopus

гидрометаллургические и способы непосредственного использования шламов, например в строительстве [11] или в качестве катализатора химических реакций [12]. Такое разделение является условным, потому что в большинстве случаев предложенные технологии включают в себя как пирометаллургические, так и гидрометаллургические переделы.

В литературе представлено много критических обзоров по способам переработки красных шламов, как рассматривающих все области их применения [13 – 16], так и описывающих конкретные области, например использование их для очистки от загрязняющих веществ [17], извлечения из них металлов [18], пирометаллургической переработки [19], использование в строительстве [20].

В настоящей работе приведен обзор исследований, рассматривающих извлечение из шламов железа пирометаллургическими методами или включающих эти методы в технологическую схему.

### ХАРАКТЕРИСТИКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Высокое содержание в шламах оксидов железа позволяет рассматривать их, прежде всего, в качестве источника железа для металлургической промышленности. Красные шламы представляют собой остаток выщелачивания бокситов раствором NaOH, поэтому содержание в них  $\text{Na}_2\text{O}$  может достигать до 12,36 % [15]. Химический состав шламов значительно колеблется в зависимости от состава исходных бокситов и параметров выщелачивания. По данным работы [15], содержание основных компонентов красных шламов разных заводов следующее, %: 6,8 – 65,7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2,12 – 33  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,6 – 23,8  $\text{SiO}_2$ ; 0,19 – 46  $\text{CaO}$ ; 2,5 – 22,6  $\text{TiO}_2$ ; 0 – 12,36  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1 – 30 – влага, летучие, редкоземельные металлы (РЗМ). Из-за столь высоких различий в их составе нельзя выделить одну, подходящую для всех видов шламов, технологию переработки. Однако в большинстве случаев при-

близительный состав красных шламов следующий, %: 41  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 17  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10  $\text{SiO}_2$ ; 9  $\text{CaO}$ ; 9  $\text{TiO}_2$ ; 5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 10 – влага, летучие, РЗМ [18]. Кроме того, в красных шлаках содержатся значительные количества La, Ce, Pr, Nd и других РЗМ с суммарным содержанием 506 – 2500 г/т [21], включая 90 – 110 г/т  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [22].

По фазовому составу красные шламы разных заводов также сильно различаются. Наиболее типичными минералами являются гематит (присутствует в количестве от 7 до 29 % практически во всех шлаках), гетит, бемит, гиббсит, анатаз, рутил, ильменит, перовскит, кварц, а также сложные алюмосиликаты типа содалита, канкринита и каолинита [23 – 24]. Размер частиц красных шламов очень мал и в среднем составляет от 100 нм до 200 мкм [25 – 26].

Пирометаллургические способы восстановления железа из красных шламов можно разделить на низкотемпературные способы твердофазного восстановления при температурах до 1200 °С с последующим отделением железа методом магнитной сепарации и высокотемпературные, включающие восстановительную плавку при температурах выше 1400 °С.

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

#### ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

В работах [27 – 29] был изучен процесс отделения железа из красного шлама способом прямой магнитной сепарации, однако полученные концентраты содержали не более 47 % железа при низкой степени его извлечения. Поэтому прямую магнитную сепарацию нельзя рассматривать как способ выделения железа в отдельный продукт, а только как способ обогащения красного шлама.

Низкотемпературное восстановление при температурах 1050 – 1200 °С позволяет снизить расход электроэнергии на извлечение железа, однако при этом необходимы затраты на дробление спека и магнитную сепарацию магнитных фракций, а извлечение железа не всегда остается удовлетворительным. Отделение магнитных фаз после восстановительного обжига затруднено, так как полученные магнитные фазы имеют слишком маленький размер и трудно отделяются от пустой породы [30]. Для их укрупнения в ходе восстановления используют различные добавки.

В работах [31 – 43] исследовали влияние различных добавок на степень восстановления и отделения железа методом магнитной сепарации после твердофазного восстановления красного шлама.

Авторы работы [31] смешивали красный шлам с углеродом и добавками  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaO}$ , после чего проводили карботермическое восстановление смеси с последующей магнитной сепарацией. Были определены оптимальные условия восстановления смеси красного шлама с 9 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 9,46 %  $\text{CaO}$  и 16 % угля. Эту смесь восстанавливали в течение 80 мин при температуре 1150 °С, а затем подвергали магнитной сепарации

в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл. Конечный продукт (металлический порошок железа) содержал 90,28 % Fe со степенью металлизации 94,87 %. Изучение микроструктуры восстановленных образцов показало, что в образцах, полученных без добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , размер зерен железа не превышает 50 мкм, а с добавками  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  их размер превышает 100 мкм.

В другой работе [32] авторы исследовали влияние добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на процесс карботермического восстановления красного шлама и последующего отделения железа методом магнитной сепарации. При карботермическом восстановлении образца с содержанием 8 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси с красным шламом и углеродом при температуре 1050 °С в течение 80 мин авторы получили наилучшие результаты. После магнитной сепарации обожженного образца в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл конечный продукт содержал 90,87 % Fe, степень его металлизации составила 94,28 %, а степень извлечения железа в концентрат была равна 95,76 %.

В работах [33, 34] исследовали эффективность добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на процесс роста зерен железа при карботермическом восстановлении красного шлама. В процессе карботермического восстановления в течение 60 мин при температуре 1050 °С в присутствии 6 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 6 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  параметры отделения железа были наилучшими. После магнитной сепарации полученного обожженного образца в поле 0,1 Тл конечный продукт содержал 90,12 % Fe. Степень извлечения железа в концентрат составила 94,95 %. Как показало исследование микроструктуры, в образцах, полученных без добавок, размер зерен железа не превышает 1 – 5 мкм, а с добавками 6 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 6 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  их размер был выше 100 мкм.

Авторы работы [35] сообщают, что добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaF}_2$  также улучшают эффективность магнитной сепарации восстановленного карботермическим способом железа из красного шлама. Было проведено восстановление образца красного шлама без добавок в течение 180 мин при температуре 1150 °С. Опыты показали, что степень металлизации железа была ниже 90 %. При обжиге смеси с добавками 3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3 %  $\text{CaF}_2$  при тех же условиях эффективность магнитной сепарации увеличилась, а содержание железа в магнитном концентрате выросло до 92,79 %, степень извлечения железа в концентрат составила 89,57 – 91,15 %.

Авторы работ [36, 37] исследовали зависимость параметров отделения железа методом магнитной сепарации восстановленного красного шлама от количества добавок  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$ , температуры и времени выдержки. В процессе восстановления смеси в течение 110 мин с соотношениями красный шлам : углерод = = 100:18 и красный шлам : добавки  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$  = = 100:6 при температуре восстановления 1300 °С результаты оказались наилучшими. После магнитной сепарации содержание железа в магнитном концентрате

составило 88,77 %, степень металлизации 97,69 % при степени извлечения железа в концентрат 81,40 %.

В работе [38] было изучено влияние  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на восстановление железосодержащих фаз и рост зерен железа в ходе магнетизирующего обжига красного шлама при температурах 1000 – 1200 °С. Показано, что наилучший эффект на восстановление железа и рост его зерен оказывают присадки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При этом после восстановления при 1100 °С с присадкой 10 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  более 62 % зерен железа имели размер +0,04 мм.

Несмотря на более низкие энергетические затраты на восстановление соединений железа до магнетита, эти способы являются менее эффективными, чем восстановление до металлического железа. Анализы полученных авторами [39 – 43] концентратов показали, что при восстановлении соединений железа до магнетита в них содержится не более 62 % железа, в то время как при восстановлении до металла содержание железа в магнитной фракции составило 88 – 94 %.

Наилучшие результаты магнитной сепарации были получены после карботермического восстановления красного шлама с добавками  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в интервале температур 1050 – 1150 °С, при этом установлено определяющее влияние этих добавок на процесс роста зерен магнитной фазы.

В работе [44] изучен процесс получения железа прямого восстановления (DRI) в низкотемпературном плазменном реакторе. Показано, что путем восстановления водородом при температуре 300 °С могут быть получены окатыши с содержанием металлического железа более 77 %. При увеличении температуры до 800 °С степень восстановления железа составляет 99,3 %.

Исследован процесс углетермического восстановления красного шлама в микроволновой печи [45]. Показано, что при мощности 3000 Вт и времени выдержки 45 мин извлечение железа после магнитной сепарации составляет 90,64 %.

Таким образом, с помощью низкотемпературного восстановления железа из красного шлама возможно получение полупродуктов с высоким содержанием железа, которые можно использовать в качестве шихты для производства чугуна, стали или для получения чистых порошков железа.

## **ПОДГОТОВКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ**

### **К ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ**

Наибольшее количество исследований пирометаллургических способов переработки красных шламов посвящено использованию метода восстановительной плавки, так как он позволяет наиболее эффективно извлекать железо с получением товарной продукции – чугуна или стали.

Из-за высокой дисперсности и наличия большого количества влаги перед восстановительной плавкой

красные шламы необходимо высушить и окусковать, а также удалить содержащуюся в них щелочь, так как она приводит к разрушению футеровки плавильных агрегатов.

#### Сушка красных шламов

Для сушки шламов предложено несколько способов (рис. 4), обзор которых приведен в работе [46].

Опыт эксплуатации комплекса сушки красных шламов фильтр-прессами производительностью 500 – 700 тыс. т/год показал, что на сегодняшний день такой способ является оптимальным [47]. В работе [48] подробно изучен процесс сушки красного шлама, полученного из греческих бокситов.

#### Обесщелочивание красных шламов

Наиболее распространенными технологиями регенерации щелочи из красного шлама обратно в процесс Байера являются способы ее удаления путем добавок извести в систему промывки или после нее. Известно, что добавки извести в шламовую пульпу, в состав которой входит слабощелочная промывная вода, позволяют удалить 70 – 80 % щелочи [49]. Исследования регенерации щелочи из красных шламов путем добавки извести позволили установить оптимальные параметры процесса: температура 80 – 95 °С; Ж:Т от 3:1 до 8:1; дозировка извести 1,5 – 4,0 моля на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама и продолжительность обработки 1,5 – 3,0 ч [50, 51].

В работе [46] красный шлам, содержащий, %: 13,36  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 45,52  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2,8  $\text{Na}_2\text{O}$  после промывки в мешалке при Ж:Т = 3:1 и 90 °С в течение двух часов перемешивали с известью из расчета 3 моля  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама при продолжительности обработки 1,5 – 3,0 ч. Полученный слабый щелочной раствор был направлен в ветвь Байера основного глиноземного

производства. Шлам после регенерации, фильтрации и промывки имел следующий состав, %: 12,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7,9  $\text{SiO}_2$ ; 42,7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,9  $\text{TiO}_2$ ; 18,8  $\text{CaO}$ ; 0,9  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Также известны другие способы нейтрализации красных шламов [15], такие, как обесщелочивание морской водой, обработка газами  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , нейтрализация водным раствором, содержащим  $\text{CaSO}_4$ , и микробиологическая нейтрализация.

#### Окускование красных шламов

Наиболее распространенными способами окускования красных шламов или восстановленных концентратов является агломерация или получение окатышей.

В работах [52, 53] сообщается, что после агломерации 450 т красных шламов Североуральских бокситов на машине площадью 30 м<sup>2</sup> было получено 240 т агломерата состава, %: 34,4 Fe; 10,76  $\text{SiO}_2$ ; 19,01  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,30  $\text{TiO}_2$ ; 10,80  $\text{CaO}$ ; 0,28 S; 0,30 P. Отмечено, что значительная часть щелочи и 70 % серы удаляется в этом процессе [54 – 56].

Установлена возможность получения из красных шламов качественных по прочности и пористости частично металлизированных окатышей [57, 58]. Окатыши из смеси замасленной прокатной окалины с 75 – 100 % красного шлама при обжиге в интервале температур 1050 – 1150 °С имели предел прочности на сжатие от 464 до 548 Н/окатыш и от 496 до 510 Н/окатыш, предел прочности на удар от 10 до 30 и от 10 до 20, содержание железа от 51,9 до 54,2 % и от 50,8 до 51,5 %, среднее содержание серы 0,4 % [59].

Показано, что в результате обжига шламоугольных окатышей из красного шлама на агломерационной ленте в течение 10 – 12 мин восстанавливается 55 – 65 % железа [60]. В работе [61] красный шлам CHALCO Shandong Co., LTD (Zibo, China) смешивали с углеродом и восстанавливали в интервале температур

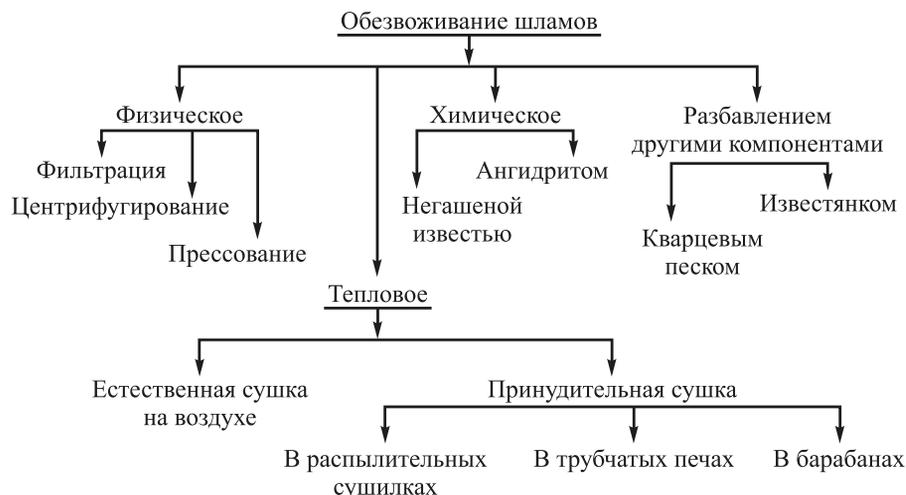


Рис. 4. Способы обезвоживания красного шлама

Fig. 4. Methods of red mud dehydration

1100 – 1200 °С в течении 12 – 20 мин, в результате чего были получены металлизированные окатыши с коэффициентом металлизации 88 %.

## СПОСОБЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

### КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Основной целью восстановительной плавки красных шламов является перевод железа в отдельную фазу и получение шлака, пригодного для извлечения ценных компонентов, например глинозема, титана, РЗМ или использование его в строительстве, сельском хозяйстве, в качестве десульфуратора стали и т. д. В последнее время все больше работ направлено на разработку многостадийных схем переработки красных шламов с целью максимального использования всей массы шлама без образования дополнительных отходов. В зависимости от концентрации различных элементов в исходном шламе и цели дальнейшего использования шлака плавку ведут с получением чугуна или ферросилиция [62], железотитанкремнистой лигатуры [63, 64], с добавками различных флюсов (в большинстве случаев извести), а также кварцевого песка [65, 66], глинозема [61, 67],  $\text{CaSiO}_3$  [68].

Показано, что добавки извести в процессе восстановительной плавки красного шлама способствуют снижению вязкости шлака и улучшают разделение фаз. При этом, по данным авторов работы [6], оптимальное соотношение  $\text{CaO/SiO}_2$  равно 0,5. По другим данным [61], оптимальной следует считать основность, равную единице, при которой температура плавления шлака составляет 1400 °С, а извлечение железа 97,6 %. При основности 0,9 и температуре плавки 1750 – 1800 °С кремний, содержащийся в красном шламе, может быть восстановлен алюминием [68]. Добавки глинозема также приводят к получению шлаков с низкой температурой плавления и вязкостью [61, 67]. Для восстановления содержащихся в шламе оксидов железа обычно используют кокс или уголь, а наиболее полное отделение железа достигается при температурах в интервале 1400 – 1700 °С.

### *Плавка с последующим извлечением глинозема*

Из-за наличия в красном шламе высокой концентрации глинозема, целесообразно вести плавку с получением шлаков, пригодных для его извлечения методами гидromеталлургии. При этом предложено использовать алюмокальциевый остаток после выщелачивания в качестве компонента сырьевой смеси для производства портландцемента.

В работах [52, 53, 70] исследовали электроплавку шламов от переработки бокситов Североуральского месторождения с добавкой извести. В результате плавки получали передельный чугун с низким содержанием серы и содержанием фосфора 1 %, а также геленит, со-

державший шлак. Предложен томасовский передел такого чугуна с получением стали, шлака с содержанием 16 – 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  и шлака с высоким содержанием железа, ванадия и титана. Фосфористый шлак может быть использован в качестве удобрения, а титано-ванадиевый для извлечения Ti и V. Геленит, содержащий шлак, перерабатывали по способу спекания с получением глинозема, а остатки от выщелачивания спека после извлечения из него до 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали для производства цемента. Расход электроэнергии на выплавку 1 т чугуна и 1,3 – 1,4 т шлака составлял 2930 кВт·ч. На 1 т красного шлама может быть получено около 0,33 т чугуна, 0,12 т глинозема и 0,44 т белитового шлама, из которого можно получить около 0,8 т цемента.

В ряде работ [71 – 73] для переработки красных шламов перед электроплавкой предложено использовать восстановительный обжиг во вращающихся печах. Шихту, состоящую из красного шлама, угля и извести обжигали во вращающейся печи при температуре 950 – 1050 °С, полученный горячий спек из вращающейся печи непосредственно поступал в электропечь. Дозировка компонентов в шихте соответствовала меньшему соотношению оксидов в шлаке:  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 2,0 - 2,3$ ;  $\text{CaO/SiO}_2 = 2,0$ ;  $\text{CaO/TiO}_2 = 1$ . Уголь вводили в количестве 12 – 13 % (по углероду) от состава шихты. Изготовленный во вращающейся печи клинкер плавил в электропечи при 1600 – 1650 °С. В результате получены саморассыпающиеся шлаки, из которых путем стандартного выщелачивания извлекали 84 – 88 % глинозема и чугун, по структуре и свойствам соответствующий литейному. В дальнейшем исследования были продолжены и предложена более экономичная схема переработки красных шламов с применением двухступенчатой установки из вращающихся печей, в первой из которых производили предварительное восстановление оксидов железа красных шламов углеродистым восстановителем, а во второй – плавление с извлечением железа в чугун. Проведенная экономическая оценка показала, что энергетические затраты на переработку 1 т красного шлама во вращающихся печах на 60 % ниже, чем в электрических печах, что на 15 % уменьшает эксплуатационные затраты [19].

По способу [74] предложено перерабатывать красный шлам путем его восстановительного обжига во вращающейся печи с добавками извести при температуре 900 – 1100 °С с последующей электроплавкой в интервале температур 1350 – 1600 °С и извлечением глинозема из получаемого шлака путем его выщелачивания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащим NaOH, или вначале раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а затем раствором NaOH. Наилучшие результаты по извлечению глинозема были достигнуты при добавке 40 % CaO. При этом извлечение компонентов из красного шлама составило:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 90$  %,  $\text{Na}_2\text{O} - 61,2$  %,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 69,5$  %.

В патенте [75] предложено вводить известняк в получаемый после восстановительной плавки шлак

вне печи из расчета образования в данном шлаке  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . Изобретение позволяет в два и более раз увеличить производительность печи, существенно снизить энерго- и теплотраты. Из полученного шлака можно извлечь глинозем при температуре  $70^\circ\text{C}$  по методу Байера.

Авторы работы [76] плавляли красный шлам в электродуговой печи с добавлением 20 % извести при температуре  $1600 - 1700^\circ\text{C}$ , в качестве восстановителя использовали уголь. Полученный шлак выщелачивали раствором 15 – 50 % (по массе)  $\text{NaOH}$  в течение 3 ч в интервале температур  $170 - 250^\circ\text{C}$ . В некоторых экспериментах в раствор добавляли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 % с содержанием 120 – 140 г/л на концентрацию  $\text{NaOH}$ ) и  $\text{NaF}$  (20 г/л). Отношение Т:Ж во всех экспериментах было равным 1:10. Наибольшее извлечение глинозема в раствор было достигнуто при температуре  $250^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{NaOH}$ , равной 600 г/л, и составило 95 %. Показано, что при добавлении  $\text{NaF}$  в раствор возможно снизить содержание в растворе  $\text{Si}$  с 200 мг/л (без добавок) до 50 мг/л. При этом снижение концентрации  $\text{NaOH}$  до менее 200 г/л приводит к соответствующему снижению выхода глинозема в раствор до 80 %.

В работе [77] изучали извлечение алюминия из шлака восстановительной плавки красного шлама. Высушенный красный шлам в количестве 3,0 – 3,5 кг плавляли в лабораторной электродуговой печи при температуре  $1650 - 1700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с добавками 8 – 9 % бурого угольного кокса и 15 % извести в графитовых тиглях. Полученный шлак выщелачивали раствором  $\text{NaOH}$  (460 г/л) под давлением при температуре  $280^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. При этих условиях извлечение алюминия составило 97 % при содержании кремния в растворе 2,2 г/л.

По способу [78] восстановительной плавке подвергают смесь красного шлама с бокситом, молярное отношение содержания  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$  в которой не более 1,2 – 1,4. В полученный глиноземистый расплав шлака при охлаждении вне печи добавляют известняк и соду, доводят до концентрации из расчета образования в получаемом шлаке ортосиликата кальция  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , ортоферрита кальция  $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , титаната кальция  $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2$  и алюмината натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и обрабатывают водяным паром. Из полученного шлака извлекают глинозем путем кислотного выщелачивания.

В патенте [79] предложен способ переработки красного шлама путем плавления с предварительным удалением щелочи обработкой шлама гуминовой кислотой. Суспензия из смеси красного шлама и обожженной извести интенсивно перемешивается при температуре  $80 - 100^\circ\text{C}$  в течение 1 – 6 ч, в результате чего большая часть щелочи переходит в раствор, а остаточное содержание ее в шлаке не превышает 1,0 – 1,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Остаток подвергается восстановлению во вращающейся печи при температуре  $700 - 1200^\circ\text{C}$  с добавлением углерода, а затем восстановительной плавке с добавле-

нием извести из расчета образования в шлаке двукальциевого силиката. Из получаемого саморассыпающегося шлака извлекают глинозем обработкой раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим осаждением гидроксида алюминия с помощью  $\text{CO}_2$ . Оставшийся после удаления глинозема шлам смешивают с известняком и подвергают обжигу во вращающейся печи с получением портландцемента.

#### Плавка с последующим извлечением $\text{TiO}_2$ и РЗМ

В работе [68] исследовали извлечение РЗМ из шлака восстановительной плавки красного шлама  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Восстановительную плавку проводили в интервале температур  $1500 - 1600^\circ\text{C}$  с добавками волластонита для снижения температуры плавления и вязкости шлака. Наилучшие показатели извлечения РЗМ были достигнуты при температуре плавки  $1500^\circ\text{C}$  с добавкой 20 %  $\text{CaSiO}_3$  и 5 % графита. Извлечение железа составило 85 %. Концентрация РЗМ в шлаке была в 1,4 раза выше, чем в исходном красном шлаке. Показано, что РЗМ, а также алюминий и титан могут быть извлечены путем обработки шлака  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , извлечение скандия возможно путем обработки шлака  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При температуре растворения  $90^\circ\text{C}$  было достигнуто извлечение в раствор более 95 %  $\text{Sc}$ , 70 %  $\text{Ti}$  и более 70 % остальных РЗМ.

При добавлении к красному шламу равного количества доломитизированного известняка и 17 % кокса и дальнейшем плавлении смеси в электропечи, на 1 т чугуна получали 3 т гранулированного шлака. На 1 т шлака добавляли 1,2 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3,6 м<sup>3</sup> воды, выщелачивали 30 – 60 мин с образованием 1 т нерастворимого остатка и 6 м<sup>3</sup> раствора. К 1 т остатка добавляли 1,2 т сырого фосфата и получали 2,2 т минерального удобрения. Раствор разбавляли втрое и жидкостной экстракцией извлекали из него  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{La}$  и  $\text{V}$ .

Красный шлам с содержанием, %: 4,86  $\text{TiO}_2$ ; 37,33  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 18,07  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси с доломитом и углем обжигали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с последующей плавкой в электродуговой печи при температуре  $1550^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [80]. В результате такой обработки получили шлак с содержанием 1,25 % оксида титана и чугун с содержанием 1,1 % титана. Полученный шлак обрабатывали 30 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При этом в раствор перешло более 85 %  $\text{Ti}$ . Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой, продували газообразным  $\text{SO}_2$  для перевода железа в трехвалентную форму и экстрагировали 5 %-ным раствором D2ЕНРА в керосине. К органической фазе добавляли 10 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в результате  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  выпадал в осадок. После фильтрации твердый осадок обжигали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и получали пигмент  $\text{TiO}_2$  с содержанием 5 ppm  $\text{Fe}$ .

В работах [6, 81] провели восстановительную плавку красных шламов двух заводов Lunen и Aluminium of

Greese (AoG). Первый шлак плавил без добавок флюсов, а второй с добавками извести в количестве от 10 до 50 % (по массе). В обоих случаях плавку проводили при температуре 1500 °С в графитовых тиглях в лабораторной электродуговой печи в течение 1 ч, в качестве восстановителя использовали буроугольный кокс. При этом после расплавления шихты тигель извлекали из печи для быстрого охлаждения на воздухе.

После восстановительной плавки красного шлама завода Lunep был получен шлак состава, %: 57,6 CaO; 31,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,92 SiO<sub>2</sub>; 0,45 FeO; 5,87 TiO<sub>2</sub>; 0,047 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и чугуна состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. При этом извлечение железа в чугун составило 94,1 %. Из полученного шлага извлекали титан и скандий путем выщелачивания HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Серной кислотой из шлага удалось удалить 50 % Cr, 58 % Sc и 38 % Ti. Соляной и азотной кислотами удалилось только соответственно 28 и 35 % Cr, 11 и 6 % Sc, 3 и 2 % Ti. Наилучшие показатели извлечения скандия были достигнуты при использовании серной кислоты.

С целью снижения образования в процессе выщелачивания силикогеля были проведены дополнительные восстановительные плавки красного шлага для перевода SiO<sub>2</sub> в шлаке в фазу CaO·SiO<sub>2</sub>. При добавке 20 % извести был получен шлак состава, %: 43,86 CaO; 38,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7,6 SiO<sub>2</sub>; 1,6 FeO; 7,6 TiO<sub>2</sub>; 0,047 Na<sub>2</sub>O; 0,1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и чугуна состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. Авторы статьи указывают, что кристаллический состав шлага может быть изменен путем регулируемого охлаждения шлага, что также может повлиять на последующее извлечение из него титана и скандия.

В работе [82] исследовали извлечение титана и скандия из шлага восстановительной плавки красного шлага путем его обработки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Плавку проводили в лабораторной электродуговой печи при температуре 1500 – 1550 °С в течение 1 ч с добавками 10 % буроугольного кокса и 20 % извести в графитовых тиглях. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полученном шлаке составило 1,8 %, концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sc, Y и Nd выросли в 1,59, 1,54, 1,85 и 1,64 раза соответственно. Полученный шлак выщелачивали 2,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесью 2,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с отношением Т:Ж 1:10 при 100 °С в течение 30 мин. Наилучшее извлечение скандия было достигнуто выщелачиванием смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Изучали осаждение скандия путем обработки раствора аммиаком в диапазоне рН между 3,3 – 3,8 с двухступенчатым шагом для удаления железа и осаждением скандия раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в виде ScPO<sub>4</sub>.

#### Плавка красного шлага совместно другими материалами

В настоящее время предложено несколько вариантов совместной плавки красных шлагам с другими отходами и рудами.

По способу [83] предложено плавить смесь красного шлага с колошниковой пылью и бокситовой рудой. При этом компоненты подают в количестве, обеспечивающем получение силикатного модуля (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), равного 0,08 – 0,35, и гидравлического модуля [CaO/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], равного 0,55 – 0,80. Поддержание нужного состава шлага осуществляют добавками оксида или фторида кальция или алюминия. В результате такой переработки получают чугун и шлак, который можно использовать для производства глиноземистого цемента.

Разработана технология [59] совместной переработки красных шлагам и замасленной прокатной окалины пирометаллургическим способом в интервале температур 1520 – 1620 °С. В результате плавки получены чугун и два состава шлагам: с соотношениями (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, равными 1,25 и 1,56 соответственно, а также 1,23 и 1,02. Первый состав шлага пригоден для получения глиноземистого цемента, а второй – для извлечения глинозема и редких металлов. Пирометаллургическая переработка на чугун и шлак позволяет сконцентрировать Fe, P и Ga в металле, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке. Совместная плавка замасленной прокатной окалины и красных шлагам дает возможность вдвое повысить выход чугуна или ферросилиция, снизить энергозатраты на плавку, а также в 2 раза уменьшить содержание фосфора в чугуне.

В работе [84] исследовали возможность совместной восстановительной плавки бокситов и красных шлагам с извлечением железа и получением алюмокальциевого шлага, пригодного для выщелачивания глинозема. Для получения чугуна и шлага шихту, содержащую, %: 36,5 боксита Среднего Тимана; 36,5 красного шлага УАЗа; 19,2 извести и 7,8 нефтяного кокса плавил в электрической печи сопротивления в графитовых тиглях при температуре 1500 °С.

В результате восстановительной плавки были получены чугун с содержанием 0,65 % Si и шлак, содержащий, %: 0,9 FeO; 33,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,96 SiO<sub>2</sub>; 2,16 TiO<sub>2</sub>; 9,3 Na<sub>2</sub>O; 45,56 CaO; ΣРЗМ 0,228. Полученный шлак выщелачивали в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с добавкой NaOH при Ж:Т = 8:1 в интервале температур 70 – 80 °С с перемешиванием пульпы в течение 40 мин. Извлечение глинозема в алюминатный раствор достигло 91,8 %. Шлам на основе карбоната кальция и гидроксидов металлов содержал 0,302 % РЗМ. Для извлечения РЗМ шлак обрабатывали 30 %-ным раствором HNO<sub>3</sub> при температуре 90 – 95 °С с непрерывным перемешиванием в течение 30 мин, затем раствором NaOH с изменением рН от 0,7 до 3,2; 4,4; 5,5 и 8,0 с промежуточным отделением образующихся осадков и обогащением получаемого осадка путем его обработки в растворе NaOH при рН = 11 и температуре 70 °С. В результате получили раствор алюмината натрия и концентрат РЗМ следующего состава, %: 9,18 РЗМ; 43,31 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,90 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14,81 MgO; 5,68 SiO<sub>2</sub>; 5,30 CaO; 3,3 MnO и 4,59 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Он может быть использован как сырье для получения отдельных редкоземельных элементов.

Авторы работы [69] путем восстановительной плавки красного шлама с добавками алюминиевых шлаков (с содержанием более 65 % соединений алюминия) и извести получали глиноземистый цемент и ферросилиций. Красный шлак смешивали с отходами и плавляли в графитовом тигле в индукционной печи при температуре 1750–1800 °С. Восстановителем служил алюминий, находящийся в составе алюминиевых шлаков. Исследовали влияние основности, времени плавки и количества алюминиевых шлаков на состав металла и шлака. Оптимальные параметры плавки определили как 20 % алюминиевого шлака, основность 0,9 и время плавки 40 мин. При этом полученный шлак имел состав, %: 14,25 CaO; 74,94 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,02 SiO<sub>2</sub>; 0,17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,21 MgO; 0,20 TiO<sub>2</sub>, а металл в основном содержал FeSi. По китайскому национальному стандарту полученный шлак соответствует марке алюминатного цемента СА-60, также такой шлак может быть использован для десульфурации стали.

В работе [85] изложены результаты экспериментов по получению из красного шлама и латеритной никелевой руды легированного Ni и Cr чугуна. Чугун получали путем восстановительной плавки смеси в электродуговой лабораторной печи при температуре около 1600 °С в течение 35 мин с добавками 29 % угля и 3 % извести. Полученный чугун содержал 1,5–2,0 % Ni и 0,7–0,8 % Cr при соотношении красного шлама и латеритной никелевой руды от 80:20 до 70:30 соответственно. При этом была достигнута степень восстановления 93,7 % для Fe и 99,83 % для Ni.

#### Плавка с извлечением железа и получением конструкционных материалов

Красные шламы накоплены в огромном количестве, поэтому для достижения наибольшего экологического эффекта предложено использовать шлак, полученный после восстановительной плавки красного шлама, для производства различных строительных материалов.

В опытно-промышленном масштабе опробована технология производства из красного шлама ферросилиция с 16–18 % Si [65] или чугуна [66] и минеральной ваты. Технология предусматривает сушку красного шлама в пресс-фильтрах, смешение с флюсами (известью и кварцевым песком, 350 кг/т шлама) и плавку в электродуговой печи с получением чугуна и шлака, из которого путем фибризации (распыления) получают минеральную вату. В опытных плавках отношение (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> составляло от 0,9 до 1,1, температура плавления шлака 1580 °С. В результате плавки получали чугун состава, %: 0,01 Si; 0,26 S; 0,08 P; 3,36 C; 0,82 Cr и шлак состава, %: 27,6 SiO<sub>2</sub>; 20,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,63 TiO<sub>2</sub>; 25,3 CaO; 2,45 Na<sub>2</sub>O; 0,20 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,4 S; 8,89 MgO; 2,98 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Извлечение железа составило 70 % при расходе электроэнергии 1508 кВт·ч на 1 т красного шлама.

Предложено подвергать смесь красного шлама с отходами извести или мела (5–20 %), строительного песка (5–40 %) и восстановителя (низкосортный уголь или отходы углеобогащения) термической обработке с получением ферросилиция и смешанного шлакового вяжущего [86]. Термическую обработку шихты осуществляют последовательно в нескольких агрегатах. После смешения шихта поступает в установку прямоточно-вихревого типа, где происходит частичное восстановление оксидов железа красного шлама при температуре 1300–1500 °С продуктами сгорания топлива при недостатке кислорода, а затем подвергается плавлению в установке электродугового нагрева при температуре 1800 °С. Получаемый шлак после грануляции и помола смешивают с красным шламом в соотношении молотый продукт/красный шлак 1: (0,1–1). К полученной смеси добавляют активный компонент в виде одного из растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, причем соотношение указанных веществ к продукту помола составляет 2–10 %. В результате такой обработки получают смешанное вяжущее, имеющее прочность в возрасте 3 суток 8–25 МПа, 7 суток 19–32,7 МПа, 28 суток 31–40,6 МПа, что соответствует портландцементу марок М300–М400.

В работе [67] описано использование шлака восстановительной плавки красного шлама в качестве добавки в портландцемент. Шлак получали путем восстановительной плавки красного шлама АО «Уральский алюминиевый завод». Перед плавкой из шлама была предварительно удалена щелочь путем его обработки известковым молоком, содержание Na<sub>2</sub>O после обработки составило 0,4 %. Красный шлак плавляли в печи с графитовым нагревателем с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 1550–1700 °С, в качестве восстановителя использовали углерод. В результате экспериментов получили чугун состава, %: 0,022 S; 0,32 P; 0,30 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. Полученные шлаки испытывали в качестве добавки в портландцемент. Показано, что такие шлаки могут быть использованы в качестве расширяющей алюминатной добавки в цемент с получением напрягающего портландцемента или портландцемента с минеральными добавками. В работах [69, 83] показана возможность получения из красных шламов путем восстановительной плавки чугуна и глиноземистого цемента.

#### Использование новых процессов восстановительного плавления

Использование традиционных металлургических плавильных агрегатов требует специальной подготовки красных шламов к плавлению – окускованию, сушке и удалению щелочи. Эти операции приводят к высоким затратам и снижению экономической эффективности переработки, поэтому для получения наибольшего экономического эффекта предложено использовать для ре-

циклинга этих отходов новые жидкофазные процессы, такие как РОМЕЛТ [87] и МАГМА [88, 63].

В работе [87] показано, что красные шламы с добавками извести и обожженного доломита могут быть переработаны в жидкофазном плавильном агрегате РОМЕЛТ с получением чугуна и шлака, который пригоден для использования в цементной промышленности. При этом получают приемлемые по вязкости шлаки, которые имеют температуру плавления около 1450 °С при соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ . Получаемый в результате плавки чугун содержит 0,051 % S и 0,12 % P. Основными недостатками этого процесса являются высокий расход энергоносителей и низкое качество получаемого металла, что приводит к невысокой экономической эффективности технологии [89].

Описана пирометаллургическая технология переработки красного шлама путем плавления в топливно-кислородном гарнисажном агрегате МАГМА [88]. Агрегат представляет собой печь, охлаждаемую жидко-металлическим теплоносителем с подачей материалов сверху печи, нагрев осуществляется сжиганием смеси природного газа с кислородом. Схема переработки красного шлама в этом агрегате представлена на рис. 5 [88].

Процесс заключается в проплавлении высушенного отходящими газами и нагретого до температуры 900 – 950 °С красного шлама с добавками извести и восстановителя, плавлении шихты и выпуске чугуна и шлака, который представляет собой клинкер глиноземистого цемента. Кроме того, методом углетермического восстановления из такого шлака может быть получен

комплексный Fe–Si–Al–Ti сплав и алюмокальциевый шлак [63]. Производительность такого агрегата по проплавленному осушенному шламу составляет 300 – 320 тыс. т в год. Процесс переработки красного шлама полностью безотходный. На 1 т переплавленного шлама производится 320 – 350 кг чугуна и 500 – 550 кг клинкера глиноземистого цемента. При переработке 1 т осушенного до влажности 10 % шлама расходуется 170 – 200 кг энергетического угля, 50 – 100 кг известняка, 50  $\text{нм}^3$  природного газа и 100  $\text{нм}^3$  кислорода.

Сведения о промышленном использовании процессов МАГМА и РОМЕЛТ для переработки красных шламов в литературе отсутствуют.

### Переработка красных шламов в плазменных печах

Компанией NALCO разработан процесс получения чугуна из красных шламов в плазменной печи [90]. Смесь из красного шлама, извести, кварца и графита плавил в плазменной печи при температуре 1600 °С в течение 20 – 30 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Наилучшее извлечение железа составило 70 % при основности 0,3, выдержке 25 мин и мощности 12,5 кВт. В результате экспериментов был получен чугун состава, %: 4,1 C; 0,051 S; 0,198 P; 0,07 Si и шлак состава, %: 13,49  $\text{SiO}_2$ ; 41,82  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20,29 CaO; 3,94  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,03 FeO; 5,8 MgO. Полученный шлак предложено использовать в строительстве.

В дальнейшем работа была продолжена [91] и разработана экологически чистая технология переработки красных шламов с получением «зеленой стали», включающая стадии магнетирующего обжига, магнитной сепарации восстановленного железа и плавку концентрата в водородном плазменном плавильном реакторе. При этом исследован процесс магнетирующего обжига в обжиговой печи с нижним уклоном. Магнитную фракцию выделяли водной сепарацией в низко-интенсивном магнитном сепараторе с магнитной индукцией 2000 Гс. Полученный концентрат плавил в плазменной печи при температуре 2000 °С и продувкой водородом. В результате плавки получили металл с низким содержанием углерода содержащий, %: 0,02 P; 0,07 S; 0,02 C.

Предложенные методы имеют ограниченное применение в промышленности из-за конструктивных недостатков плазменных печей и высокой стоимости получения чистого водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен обзор отечественной и мировой научно-технической литературы за 1962 – 2018 гг. по вопросу пирометаллургических методов рециклинга красных шламов – отходов производства глинозема по способу Байера. Анализ представленных в научно-технической литературе работ показал, что красные шламы

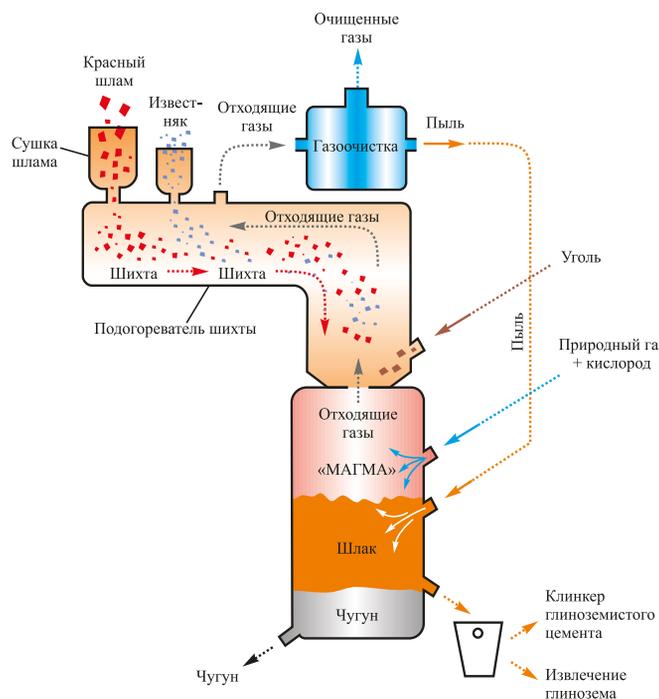


Рис. 5. Принципиальная схема переработки красного шлама процессом «МАГМА»

Fig. 5. Schematic diagram of “MAGMA” processing of red mud

представляют собой сложные техногенные материалы, содержащие ряд ценных компонентов, в том числе железо, алюминий, титан, редкоземельные металлы.

Красных шламов в мире накоплено около 4 млрд т, они представляют большую опасность для окружающей среды. Максимальный экологический и экономический эффект от их переработки может быть получен только при использовании высокопроизводительных комплексных технологий, не приводящих к образованию новых отходов.

Этому требованию отвечают пирометаллургические технологии, которые позволяют наиболее полно извлекать из красных шламов железо, а также получать шлаки, которые могут быть использованы для извлечения глинозема, титана и РЗМ, получения строительных материалов, таких как цементы различных марок, минеральная вата и флюсовых материалов для металлургии.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossularhydrogarnet in hydrothermal process // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 189. P. 827 – 835.
- Evan K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. P. 316 – 331.
- Трушко В.Л., Утков В.А., Бажин В.Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // *Записки Горного института*. 2017. Т. 227. С. 547 – 553.
- Актуальные аспекты экологически чистого производства и рециклинга металлов / Н.Н. Мартынов, Н.А. Мартынова, П.И. Черноусов, А.Н. Пыриков. – М.: Роликс, 2014. – 256 с.
- Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. P. 29 – 43.
- Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *Chemie Ingenieur Technik*. 2015. Vol. 87. No. 11. P. 1535 – 1542.
- Anton A., Rekasi M., Uzinger N. etc. Modelling the potential effects of the hungarian red mud disaster on soil properties // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. Vol. 223. No. 8. P. 5175 – 5188.
- Boily R. Twenty cases of red hazard, an inventory of ecological problems caused by bauxite residue from alumina production // Conference paper in Inforex on October 3, 2012, Larval, Quebec, Canada. Available at URL: [www.orbitealumine.com/media/upload/filings/Twenty\\_Cases\\_of\\_Red\\_Hazard\\_-\\_PublicVF.pdf](http://www.orbitealumine.com/media/upload/filings/Twenty_Cases_of_Red_Hazard_-_PublicVF.pdf) (Accessed 15.06.2018).
- Mayes W.M., Jarvis A.P., Burke I.T. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary // *Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 45. No. 12. P. 5147 – 5155.
- Grenczy G., Wegmuller U. Persistent scatterer interferometry analysis of the embankment failure of a red mud reservoir using ENVISAT ASAR data // *Natural Hazards*. 2011. Vol. 59. P. 1047 – 1053.
- Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 116. No. 1 – 2. P. 103 – 110.
- Cakici A.I., Yanik J., Karayildirim S.U.T., Anil H. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel // *Journal of material cycles and waste management*. 2004. Vol. 6. No. 1. P. 20 – 26.
- Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 33 – 45.
- Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 11 – 32.
- Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 60 – 79.
- Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 46 – 59.
- Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases // *Geoderma*. 2011. Vol. 163. No. 1 – 2. P. 1 – 12.
- Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals // *Waste Management*. 2014. Vol. 34. No. 12. P. 2662 – 2673.
- Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, И.А. Ватолин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
- Lima M.S.S. etc. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 251. P. 1 – 10.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. etc. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 99. P. 17 – 38.
- Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства. – М.: ВИМС «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая, № 22. 2007. – 45 с.
- Li L.Y. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions // *Journal of Environment Engineering*. 1998. Vol. 124. No. 3. P. 254 – 264.
- Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud // *International Journal of Mineral Processing*. 1996. Vol. 48. No. 3 – 4. P. 169 – 182.
- Pradhan J., Das S.N., Das J. etc. Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values // Conference paper on: Annual meeting and exhibition of the Minerals, Metals and Materials Society 4 – 8 February, 1996, Anaheim, CA (United States). P. 87 – 92.
- Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries // Chapter in Book: *Light Metals*, TMS, 2001, New Orleans. P. 51 – 58.
- Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 644 – 650. P. 5447 – 5450.
- Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1995. Vol. 6. P. 243 – 251.
- Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator // *Environmental Technology*. 2014. Vol. 35. No. 10. P. 243 – 249.
- Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Korovushkin V.V. etc. Structure of the red mud from Ural Aluminum Plant after heat treatment in reducing gas // *Steel in Translation*. 2012. Vol. 42. No. 5. P. 379 – 386.
- Chun T. J., Zhu D. Q., Pan J. etc. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. Vol. 53. No. 2. P. 183 – 189.
- Zhu D.Q., Chun T.J., Pan J. etc. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012. Vol. 19. No. 8. P. 1 – 5.
- Rao M.J., Zhuang J.Q., Li G.H. etc. Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation // *Proceedings of the symposia TMS Light Metals on March 3 – 7, 2013, San Antonio, Texas, USA*. P. 125 – 130.

34. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280. P. 774 – 780.
35. Huang Z.C., Cai L.B., Zhang Y.B. etc. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaF}_2$  // *Journal of Central South University (science and technology)*. 2010. Vol. 41. No. 3. P. 838 – 844.
36. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. No. 1. P. 474 – 478.
37. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud // *The Chinese journal of nonferrous metals*. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 187 – 192.
38. Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Зиновьев Д.В., Железный М.В. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов // *Металлы*. 2018. № 6. С. 1 – 8.
39. Liu Y., Zhao B., Yang T. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite // *Thermochemica Acta*. 2014. Vol. 588. P. 11 – 15.
40. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process // *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016. Vol. 31. No. 2. P. 404 – 407.
41. Xue Q.-H., Chen Y.-W. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process // *KuangwuYanshi journal of mineralogy and petrology*. 2011. Vol. 31. No. 4. P. 7 – 12.
42. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering // *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2009. Vol. 19. P. 1342 – 1347.
43. Liu W., Zhang L. etc. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe // *Minerals Engineering*. 2012. vol. 39. P. 213 – 218.
44. Bhoi B., Rajput P., Mishra C.R. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept. Conference paper on: Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 – 5 October. 2017. Hamburg, Germany.
45. Cong Y.L., He Z.J., Zhang J.H., Pang Q.H. Experimental study on iron recovery by microwave carbon heat reduction-magnetic separation from red mud // *Metalurgija*. 2018. Vol. 57. No. 1 – 2. P. 75 – 78.
46. Корнеев В.И. Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы. Свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991. – 144 с.
47. Утков В.А., Николаев С.А., Сизяков В.М. и др. Опыт освоения подготовки и использования отвальных шламов глиноземного производства // *Металлург*. 2008. № 11. С. 60 – 62.
48. Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. No. 4. P. 344 – 352.
49. Лайнер А.И., Коленкова М.А. Некоторые пути рационализации производства глинозема // *Изв. вуз. Цветная металлургия*. 1958. № 3.
50. Шмигидин Ю.И., Рыцк Л.М. Исследование физических и фильтративных свойств красных шламов от переработки импортных бокситов // *Исследование сырья, аппаратуры и технологии глиноземного производства*: Сб. тр. – Санкт-Петербург: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1991. С. 55 – 61.
51. Григорьев Г.Д. Исследование технологии комплексной переработки высокожелезистого алюминиевого сырья: Автореф. дисс. ... к-та техн. наук. – Ленинград: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1971. – 23 с.
52. Архипов О.А., Волкова П.И., Павлов Ф.Н. Переработка красных шламов на чугуна, саморассыпающийся глиноземистый шлак и цемент // *Цветная металлургия*. 1962. № 20.
53. Еремин Н.И., Григорьева Г.Д., Козлов В.М. Разработка технологии комплексной переработки бокситов // *Изв. вуз. Цветная металлургия*. 1975. № 6. С. 166 – 168.
54. Миллер В.Я., Иванов А.И., Утков В.А. Поведение серы и щелочей при агломерации красных шламов // *Журнал прикладной химии*. 1965. № 11. С. 57 – 60.
55. Иванов А.И. Исследование поведения щелочи при комплексной переработке красных шламов алюминиевых заводов: Автореф. дисс. ... к-та техн. наук. – Свердловск: Уральский политехнический институт, 1964. – 12 с.
56. Зелеская С.В. Десульфурация в процессе агломерации и восстановительной плавки агломератов красного шлама // *Тр. по химии и химической технологии*: Сб. тр. – Горький, 1969. Вып. 2.
57. Гагарина И.М., Мещерякова Н.И., Яковлев Л.С. Производство частично металлизированных окатышей из красных шламов // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 1972. № 19.
58. Утков В.А., Леонтьев Л.И., Матяш В.Г. и др. Исследование процессов восстановления окисленного красного шлама // *Исследование новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов*: Сб. тр. – Ленинград: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1985.
59. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // *Металлургия цветных металлов*. 2013. № 1. С. 21 – 26.
60. Pat. 657170 US. Gas-solid reaction / Ban T.E., Goetzman H.E. 1967.
61. Ning G., Zhang B., Liu C. etc. Large-scale consumption and zero-waste recycling method of red mud in steel making process // *Minerals*. 2018. Vol. 8. No 102. P. 1 – 16.
62. Пат. 2441927 RU. Способ переработки шламов глиноземного производства / Е.А. Анциферов, И.М. Щадов, К.С. Елкин, и др.; заявл. 15.03. 2010; опубл. 10.02.2012. Бюлл. № 14.
63. Пат. 2479648 RU. Способ пирометаллургической переработки красных шламов / Голубев А.А., Гудим Ю.А.; заявл. 07.11. 2011; опубл. 20.04.2013.
64. Пат. 2245371 RU. Способ переработки красного шлама глиноземного производства / Е.А. Коршунов, С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др.; заявл. 02.03. 2003; опубл. 27.01.2005. Бюл. № 3.
65. Pat. 0113925 A1 US. Method and system for processing red mud / Philippe K., Perry D. 2011.
66. Balomenos E., Kastritis D., Panias D. etc. The Enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results // *Chapter in Book: Light Metals*. TMS. 2014. P. 143 – 147.
67. Зиновьев Д.В., Дюбанов В.Г., Шутова А.В., Зиняева М.В. Рециклинг красных шламов с получением металла и специальных добавок в цемент // *Металлы*. 2015. № 1. С. 22 – 24.
68. Vogt C.R., Blanpain B., Pontikes Y. etc. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. No. 1. P. 28 – 37.
69. J. Hu, Y. Li, K. Wu etc. The exploration on synthesis of calcium aluminated and Fe-Si alloys using red mud and aluminum dross // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 97 – 101. No. 1. P. 1104 – 1108.
70. Архипов О.А. Полупромышленные испытания технологической схемы комплексной переработки красных шламов // *Комплексная переработка полиметаллического сырья*: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1965.
71. Кудинов Б.З., Бычин А.И., Леонтьев Л.И. и др. Полупромышленные испытания схемы металлургической переработки красных шламов во вращающихся печах // *Цветные металлы*. 1967. № 1. С. 46.
72. Бычин А.И., Кудинов Б.З. Перспективы комплексной металлургической переработки красных шламов // *Цветные металлы*. 1963. № 2. С. 49 – 52.
73. Еремин Н.И. Способы комплексной переработки красных шламов с получением металлического железа: В кн. «Комплексное использование бокситов». Матер. совещания специалистов ВАМИ-ФКИ 25 – 27 сентября 1970 г. – Будапешт, 1972.
74. Pat. 557341 US. Method for treatment of red mud / R. G. Dobos, Z. Felfoldi etc. 1975.

75. Пат. 2356955 RU. Способ получения алюмокальциевых шлаков / Первушин Н.Г., Первушина В.П., заявл. 24.04.2007; опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15.
76. Kaussen F., Sofras I. A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution // Conference paper in: Bauxite residue valorisation and best practices, 5 – 7 October. 2015. Leven, Belgium.
77. Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 49 – 61.
78. Пат. 2428490 RU. Способ переработки красных шламов / Первушин Н.Г., Первушина В.П., заявл. 11.06.2009; опубл. 10.09.2011. Бюл. № 25.
79. Pat. 204216 US. Method for processing of red mud / L. Kapolyi, F. Lazar, B. Galauner etc. 1971.
80. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and pig iron // *Journal of chemical technology and biotechnology*. 1997. No. 70. P. 241 – 246.
81. Alkan G., Xakalashе B., Yagmurlu B. etc. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study // *World of Metallurgy – ERZMETALL*. 2017. Vol. 70. No. 2. P. 241 – 246.
82. Yagmurlu B., Alkan G., Xakalashе B. etc. Combined SAF smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. *Travaux 46. Proceedings of 35th International ICSOBA Conference 2 – 5 October. 2017. Hamburg, Germany.*
83. Пат. 2086659 RU. Способ переработки железоглиноземистого сырья / С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др., заявл. 03.09.1993; опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22.
84. Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г., Паньков В.А., Кузьмин Б.П. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов // *Цветные металлы*. 2013. № 12. С. 36 – 39.
85. He A., Zeng J. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore // *Materials and Design*. 2017. Vol. 115. P. 433 – 440.
86. Пат. 2179590 RU. Способ утилизации красного шлама-отхода глиноземного производства / Шукин В.С., заявл. 18.07.2000; опубл. 20.02.2002. Бюл. № 5.
87. Процесс Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, А.Б. Усачев и др. – М.: МИСиС. Руда и Металлы, 2005. – 400 с.
88. Гудим Ю.А., Голубев А.А. Эффективные способы утилизации отходов металлургического производства Урала // *Экология и промышленность России*. 2008. № 12. С. 4 – 8.
89. Подгородецкий Г.С., Ширяева Е.В., Горбунов В.Б., Козлова О.Н. Проблемы эффективной переработки красных шламов // *Экология и промышленность России*. 2015. Т. 19. № 12. С. 46 – 53.
90. Mukherjee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology // Chapter in Book: *Light Metals*. TMS. 2012. P. 99 – 103.
91. Bhoi B., Behera P.R., Mishra C.R. Production of green steel from red mud: a novel concept // Conference paper on: 6th International symposium on high-temperature metallurgical processing 15–19 March. 2015. Walt Disney World, Orlando, Florida, USA.

Поступила 17 июля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, pp. 843–858.

## GLOBAL RECYCLING EXPERIENCE OF RED MUD – A REVIEW. PART I: PYROMETALLURGICAL METHODS

*D.V. Zinoveev<sup>1</sup>, P.I. Grudinskii<sup>1</sup>, V.G. Dyubanov<sup>1</sup>, L.V. Kovalenko<sup>1</sup>, L.I. Leont'ev<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

<sup>3</sup> Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

**Abstract.** This review considers the papers aimed to find an effective solution to the red mud utilization problem. Red mud or bauxite residue is a hazardous materials that are generating during production of alumina by the Bayer process. Depending on the composition of bauxite and the technology, production of 1 ton alumina forms from 0.9 to 1.5 tons of this waste. The global inventory of red mud is estimated at about 4 billion ton in 2015. The main quantity of bauxite residue is not processed, but pumped into land-based ponds and it leads to environmental pollution. In 2010 in Hungary a pond containing red mud were collapsed, freeing about 700 thousand m<sup>3</sup> of liquid waste, as a result 10 people were died, about 350 houses were destroyed and significant regions were polluted. Red mud obtained by different plants has various chemical and phase compositions. Despite this fact the main components of red mud is iron-containing minerals, so bauxite residue can be considered primarily as a raw material for the metallurgical industry. This part of the review considers pyrometallurgical methods for of red mud treatment, including both methods of low-temperature reduction at temperatures of 1050 – 1200 °C and high-temperature reduction melting, as well as utilization methods of the resulting slags. These

slag utilization methods can be used for extraction of alumina, titanium and rare-earth metals, obtaining building materials such as various cements, mineral wool and flux materials for metallurgy. Methods of alkali removing, drying and agglomeration of red mud also considered. It has been shown that the best ways of bauxite residue recycling are the pyrometallurgical methods with obtaining of iron-containing product and slag for the production of building materials or metallurgical fluxes. These techniques make possible to utilize a large amount of red mud with exception of additional waste formation. This is the first part in a series of three related reviews examining the world experience of red mud recycling by various ways.

**Keywords:** red mud, bauxite residue, pyrometallurgy, metal recovery, recycling, pig iron, ferric oxide.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858

### REFERENCES

- Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 189, pp. 827–835.
- Evan K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, pp. 316–331.
- Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Yu. Relevance and possibilities of complete processing of red mud of alumina production. *Zapiski Gornogo instituta*. 2017, vol. 3, pp. 547–553. (In Russ.)
- Martynov N.N., Martynova N.A., Chernousov P.I., Pyrikov A.N. *Aktual'nye aspekty ekologicheskogo proizvodstva i retsiklinga*

- metallov* [Actual aspects of environmentally friendly production and recycling of metals]. Moscow: Roliks, 2014, 256 p. (In Russ.).
5. Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review. *Hydrometallurgy*. 2015, vol. 155, pp. 29–43.
  6. Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery. *Chemie Ingenieur Technik*. 2015, vol. 87, no. 11, pp. 1535–1542.
  7. Anton A., Rekasi M., Uzinger N. etc. Modelling the Potential Effects of the Hungarian Red Mud Disaster on Soil Properties. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012, Vol. 223, no. 8, pp. 5175–5188.
  8. Boily R. Twenty cases of red hazard, an inventory of ecological problems caused by bauxite residue from alumina production. *Conference paper in Inforex on October 3, 2012, Larval, Quebec, Canada*. Available at URL: [www.orbitealuminae.com/media/upload/filings/Twenty\\_Cases\\_of\\_Red\\_Hazard\\_-\\_PublicVF.pdf](http://www.orbitealuminae.com/media/upload/filings/Twenty_Cases_of_Red_Hazard_-_PublicVF.pdf) (Accessed 15.06.2018)
  9. Mayes W.M., Jarvis A.P., Burke I.T. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary. *Environmental Science & Technology*. 2011, vol. 45, no. 12, pp. 5147–5155.
  10. Grenczy G., Wegmuller U. Persistent scatterer interferometry analysis of the embankment failure of a red mud reservoir using ENVISAT ASAR data. *Natural Hazards*. 2011, vol. 59, pp. 1047–1053.
  11. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, vol. 116, no. 1-2, pp. 103–110.
  12. Cakici A.I., Yanik J., Karayildirim S.U.T., Anil H. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel. *Journal of material cycles and waste management*. 2004. vol. 6, no. 1, pp. 20–26.
  13. Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 33–45.
  14. Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 11–32.
  15. Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 60–79.
  16. Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 46–59.
  17. Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*. 2011, vol. 163, no. 1-2, pp. 1–12.
  18. Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals. *Waste Management*. 2014, vol. 34, no. 12, pp. 2662–2673.
  19. Leon'tev L.I., Vatolin I.A., Shavrin S.V., Shumakov I.S. *Piro metallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
  20. Lima M.S.S. etc. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 251, pp. 1–10.
  21. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2015, vol. 99, pp. 17–38.
  22. Bykhovskii L.Z., Arkhangel'skaya V.V., Tigonov L.P., Anufrieva S.I. *Skandii Rossii: perspektivy osvoeniya mineral'no-syr'evoi bazy i razvitiya proizvodstva* [Scandium in Russia: Prospects for Development of Mineral Resources and Development of Production]. Moscow: VIMS "Mineral'noe syr'e". Ser. geologo-ekonomicheskaya, no. 22, 2007, 45 p. (In Russ.).
  23. Li L.Y. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions. *Journal of Environment Engineering*. 1998, vol. 124, no. 3, pp. 254–264.
  24. Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *International Journal of Mineral Processing*. 1996, vol. 48, no. 3-4, pp. 169–182.
  25. Pradhan J., Das S.N., Das J., Rao S.B., Thakur R.S. Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values. *Conference paper on: Annual meeting and exhibition of the Minerals, Metals and Materials Society 4-8 February, 1996, Anaheim, CA (United States)*, pp. 87–92.
  26. Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. Chapter in Book: *Light Metals*, TMS, 2001, New Orleans, pp. 51–58.
  27. Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 644-650, pp. 5447–5450.
  28. Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation. *Magnetic and Electrical Separation*. 1995, vol. 6, pp. 243–251.
  29. Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator. *Environmental Technology*. 2014, vol. 35, no. 10, pp. 243–249.
  30. Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Korovushkin V.V. etc. Structure of the red mud from Ural Aluminum Plant after heat treatment in reducing gas. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 5, pp. 379–386. (In Russ.).
  31. Chun T. J., Zhu D. Q., Pan J. etc. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014, vol. 53, no. 2, pp. 183–189.
  32. Zhu D.Q., Chun T.J., Pan J. etc. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012, vol. 19, no. 8, pp. 1–5.
  33. Rao M.J., Zhuang J.Q., Li G.H. etc. Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation. In: *Proceedings of the symposia TMS Light Metals on March 3-7, 2013, San Antonio, Texas, USA*. pp. 125–130.
  34. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 774–780.
  35. Huang Z.C., Cai L.B., Zhang Y.B. etc. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub>. *Journal of Central South University (science and technology)*. 2010, vol. 41, no. 3, pp. 838–844. (in Chinese).
  36. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 161, no. 1, pp. 474–478.
  37. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud. *The Chinese journal of nonferrous metals*. 2008, vol. 18, no. 1, pp. 187–192. (in Chinese)
  38. Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Zinoveev D.V., Zheleznyi M.V. Investigation of the processes of solid-phase recovery and iron grain growth in red mud in the presence of alkali metal salts. *Metally*. 2018, no. 6, pp. 1–8. (In Russ.).
  39. Liu Y., Zhao B., Yang T. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite. *Thermochimica Acta*. 2014, vol. 588, pp. 11–15.
  40. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process. *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016, vol. 31, no. 2, pp. 404–407.
  41. Xue Q.-H., Chen Y.-W. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process. *Kuangwu Yanshi journal of mineralogy and petrology*. 2011, vol. 31, no. 4, pp. 7–12. (in Chinese)
  42. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering. *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2009, vol. 19, pp. 1342–1347.
  43. Liu W. Zhang L. etc. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and

- recovery of Al, Na and Fe. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 39, pp. 213–218.
44. Bhoi B., Rajput P., Mishra C.R. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept. Conference paper on: *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 – 5 October, 2017, Hamburg, Germany*.
  45. Cong Y.L., He Z.J., Zhang J.H., Pang Q.H. Experimental study on iron recovery by microwave carbon heat reduction-magnetic separation from red mud. *Metallurgiya*. 2018, vol. 57, no. 1-2, pp.75–78.
  46. Korneev V.I., Suss A.G., Tsekhovali A.I. *Krasnye shlamy. Svoystva, skladirovanie, primenenie* [Red muds. Properties, disposal, application]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 144 p. (In Russ.).
  47. Utkov V.A., Nikolaev S.A., Sizyakov V.M., Kryukovskii V.A., Rebrik I.I., Smola V.I. Experience with mastering the preparation and use of bank sludge from alumina production. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 11-12, pp. 612–615.
  48. Panagiotis M. Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 4, P. 344–352
  49. Lainer A.I., Kolenkova M.A. Some ways to rationalize the production of alumina. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 1958, no. 3. (In Russ.).
  50. Shmigidin Yu.I., Rytsk L.M. Investigation of physical and filtration properties of red mud from imported bauxites processing. In: *Issledovanie syr'ya, apparatury i tekhnologii glinozemnogo proizvodstva: sb. tr.* [Study of raw materials, equipment and technology of alumina production: Coll. of sci. papers]. St. Petersburg: Vsesoyuznyi alyuminievo-magnievyy institut, 1991, pp. 55–61. (In Russ.)
  51. Grigor'ev G.D. *Issledovanie tekhnologii kompleksnoi pererabotki vysokozhelezistogo alyuminievogo syr'ya: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Investigation of the complex processing technology of high-iron aluminum raw materials: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Leningrad: 1971, 23 p. (In Russ.).
  52. Arkhipov O.A., Volkova P.I., Pavlov F.N. Processing of red sludge for cast iron, self-depositing alumina slag and cement. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1962, no. 20. (In Russ.).
  53. Eremin N.I., Grigor'eva G.D., Kozlov V.M. Development of complex technology bauxite treatment. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 1975, no. 6, pp. 166–168. (In Russ.).
  54. Miller V.Ya., Ivanov A.I., Utkov B.A. Behavior of sulfur and alkali during agglomeration of red mud. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1965, no. 6, pp. 57–60. (In Russ.).
  55. Ivanov A.I. *Issledovanie povedeniya shchelochi pri kompleksnoi pererabotke krasnykh shlamov alyuminievyykh zavodov: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Investigation of alkali behavior in the complex processing of red mud from aluminum plants: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Leningrad: 1971, 23 p. (In Russ.).
  56. Zelesskaya S.V. Desulfurization in the process of agglomeration and reduction melting of red mud agglomerates. In: *Trudy po khimii i khimicheskoi tekhnologii: sb. tr.* [Proceedings in Chemistry and Chemical Technology: Coll. of sci. papers]. Gorkii, 1969, Issue 2. (In Russ.).
  57. Gagarina I.M., Meshcheryakova N.I., Yakovlev L.S. Production of half iron-rich pellets from red mud. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 1972, no. 19. (In Russ.).
  58. Utkov V.A., Leont'ev L.I., Matyash V.G., Kiselev V.A., Nikolaev S.A., Petrov S. I. Investigation of the recovery of agglomerated red mud. In: *Issledovanie novykh protsessov i apparatov v proizvodstve glinozema i poputnykh produktov: sb. tr.* [Investigation of new processes and devices in the production of alumina and by-products]. Leningrad: Vsesoyuznyi alyuminievo-magnievyy institut, 1985. (In Russ.).
  59. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Savenya A.N. New technology for joint processing of technogenic waste. *Metallurgiya tsvetnykh metallov*. 2013, no. 1, pp. 21-26.
  60. Ban T.E., Goetzman H.E. *Gas-solid reaction*. Patent US no. 657170, 1967.
  61. Ning G., Zhang B., Liu C., Li S., Ye Y., Jiang M. Large-scale consumption and zero-waste recycling method of red mud in steel making process. *Minerals*. 2018, vol. 8, no. 102, pp. 1–16.
  62. Antsiferov E.A., Shchadov I.M., Elkin K.S. etc. *Sposob pererabotki shlamov glinozemnogo proizvodstva* [Method of processing of alumina sludge]. Patent RF no. 2441927. MPK C22B7/04. *Bulleten' izobretenii*. 2012, no. 14. (In Russ.).
  63. Golubev A.A., Gudim Yu.A. etc. *Sposob pererabotki shlamov glinozemnogo proizvodstva* [Method of pyrometallurgical processing of red mud]. Patent RF no. 2479648. MPK C22B7/00. 2013. (In Russ.).
  64. Korshunov E.A., Burkin S.P., Loginov Yu.N. etc. *Sposob pererabotki krasnogo shlama glinozemnogo proizvodstva* [Method of processing of red mud from alumina production]. Patent RF no. 2245371. C21B3/04. 2005. (In Russ.).
  65. Philippe K., Perry D. *Method and system for processing red mud*. Patent US no. 0113925 A1, 2011.
  66. Balommenos E., Kastritis D., Panias D., Paspaliaris I., Boufounos D. The Enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results. Chapter in Book: *Light Metals*. TMS, 2014, pp. 143–147.
  67. Zinov'ev D.V., Dyubanov V.G., Shutova A.V., Zinyaeva M.V. Recycling of red muds with the extraction of metals and special additions to cement. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 1, pp. 19–21.
  68. Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 1, pp. 28–37.
  69. J. Hu, Y. Li, K. Wu, F. Liu, Q. Zhu, Y. Li. The exploration on synthesis of calcium aluminate and Fe-Si alloys using red mud and aluminum dross. *Advanced Materials Research*. 2010, vol. 97-101, no. 1, pp. 1104–1108.
  70. Arkhipov O.A. Pilot plant tests of flow sheet of red mud complex treatment. In: *Kompleksnaya pererabotka polimetallicheskogo syr'ya: sb. tr.* [Complex processing of polymetallic raw materials]. Moskva: Metallurgiya, 1965. (In Russ.).
  71. Kudinov B.Z., Bychin A.I., Leont'ev L.I., Kiselev V. A., Fetisov V.B. Pilot plant tests of flow sheet of red mud metallurgical treatment in rotary kiln. *Tsvetnye metally*. 1967, no. 1, p. 46. (In Russ.).
  72. Bychin A.I., Kudinov B.Z. Prospects for integrated metallurgical processing of red mud. *Tsvetnye metally*. 1963, no. 2, pp. 49–52. (In Russ.).
  73. Eremin N.I. Methods of complex processing of red mud to produce metallic iron. In: *Kompleksnoe ispol'zovanie boksitov. Materialy soveshchaniya spetsialistov VAMI-FKI 25-27 sentyabrya 1970 g. Budapesht* [Complex use of bauxite. Materials of the meeting of VAMI-FKI specialists, September 25-27, 1970, Budapesht]. (In Russ.).
  74. Dobos R.G., Felfoldi Z. etc. *Method for treatment of red mud*. Patent US no. 557341, 1975.
  75. Pervushin N.G., Pervushina V.P. *Sposob polucheniya alyumokal'tsievyykh shlakov* [Method for the production of alumina-calcium slags]. Patent RF no. 2356955. MPK C22B7/00. *Bulleten' izobretenii*. 2009, no. 15. (In Russ.).
  76. Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution. *Conference paper in: Bauxite residue valorisation and best practices 5 – 7 October, 2015, Leven, Belgium*.
  77. 857Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy*. 2018, vol. 176, pp. 49–61.
  78. Pervushin N.G., Pervushina V.P. *Sposob pererabotki krasnykh shlamov* [The method of red mud processing]. Patent RF no. 2428490. MPK C22B7/00. *Bulleten' izobretenii*. 2011, no. 25. (In Russ.).
  79. Kapolyi L., Lazar F., Galauner B. etc. *Method for processing of red mud*. Patent US no. 204216, 1971.

80. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and pig iron. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 1997, no. 70, pp. 241–246.
81. Alkan G., Xakalashe B., Yagmurlu B., Kaussen F., Friedrich B. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study. *World of Metallurgy – ERZ-METALL*. 2017, vol. 70, no. 2, pp. 241–246.
82. Yagmurlu B., Alkan G., Xakalashe B. etc. Combined SAF smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. Travaux 46. *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference 2 – 5 October. 2017, Hamburg, Germany*.
83. Burkin S.P., Loginov YU.N. etc. *Sposob pererabotki zhelezoglinozemistogo syr'ya* [The method of processing of iron-lean raw materials.]. Patent RF no. 2086659. MPK C21B11/00. *Bulleten' izobretenii*. 1977, no. 22. (In Russ.).
84. Kozhevnikov G.N., Vodop'yanov A.G., Pan'kov V.A., Kuz'min B.P. Joint processing of bauxite and red mud. *Tsvetnye metally*. 2013, no. 12, pp. 36–39. (In Russ.).
85. He A., Zeng J. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore. *Materials and Design*. 2017, vol. 115, pp. 433–440.
86. Shchukin V.S. *Sposob utilizatsii krasnogo shlama-otkhoda glinozemnogo proizvodstva* [The method of recycling of red mud – waste of producing alumina]. Patent RF no. 2179590. MPK C22B7/04. *Bulleten' izobretenii*. 2002, no. 5. (In Russ.).
87. Romenets V.A., Valavin V. S., Usachev A.B. etc. *Protsess Romelt* [Romelt Process]. Moscow: MISiS, Ruda i Metally, 2005, 400 p. (In Russ.).
88. Gudim Yu.A., Golubev A.A. Effective ways to utilize Ural's metallurgical waste. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2008, no. 12, pp. 4–8. (In Russ.).
89. Podgorodetskii G.S., Shiryaeva E.V., Gorbunov V.B., Kozlova O.N. Problems of effective processing of red mud. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2015, vol. 19, no. 12, pp. 46–53. (In Russ.).
90. Mukherjee P. S., Bhoi B., Mishra C.R., Dash R.R., Satapathy B.K., Kalidas J. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. Chapter in Book: *Light Metals*. TMS. 2012, pp. 99–103.
91. Bhoi B., Behera P. R., Mishra C. R. Production of green steel from red mud: a novel concept. Conference paper on: *6th Int. symposium on high-temperature metallurgical processing 15–19 March, 2015, Walt Disney World, Orlando, Florida, USA*.

**Acknowledgements.** The work was performed according to the program of the Presidium of the Russian Academy of Sciences No. 39 – No. AAAA-A18-118031490064-3.

**Information about the authors:**

**D.V. Zinoveev**, Junior Researcher of the Laboratory “Physicochemistry and technology of iron ore processing”  
(ZinoveevIMET@yandex.ru)

**P.I. Grudinskii**, Junior Researcher  
**V.G. Dyubanov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory “Physicochemistry and technology of iron ore processing”  
(dyuba@ultra.imet.ac.ru)

**L.V. Kovalenko**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of New Metallurgical Processes

**L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher

Received July 17, 2018

УДК 621.074

## О ПЕРСПЕКТИВАХ РЕЦИКЛИНГА БОЯ КВАРЦЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

*Леушина Л.И.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент кафедры «Металлургические технологии и оборудование»*

*Леушин И.О.<sup>1</sup>, д.т.н., заведующий кафедрой «Металлургические технологии  
и оборудование» (igoleu@yandex.ru)*

*Плохов С.В.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии»*

*Деев В.Б.<sup>2</sup>, д.т.н., профессор кафедры «Литейные технологии и художественная  
обработка материалов» (deev.vb@mail.ru)*

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (федеральный опорный университет)  
(603950, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Использование для обсыпки кварца в его низкотемпературной модификации создает дополнительные риски при изготовлении форм в части их пониженной трещиностойкости вследствие полиморфных превращений и на практике часто приводит к растрескиванию и даже разрушению отдельных слоев стенки оболочки или формы в целом. Практикуемое во многих литейных цехах предварительное прокаливание обсыпочно материала может несколько снизить негативное последствие опасных полиморфных превращений кварца. Однако при этом плавный подогрев форм с целью снижения вероятности их растрескивания, который проводят в опорном наполнителе, способствует увеличению длительности технологического процесса и дополнительным энергетическим затратам. Среди вариантов снижения вероятности растрескивания и разрушения оболочковых форм в ходе их прокаливания наиболее известны замена пылевидного кварцевого песка, как наполнителя, на диспергированный кварцевый песок полифракционного состава, дистенсиллиманит, пылевидный алюмосиликат, сферокоунд или плавленый кварц. Однако все они достаточно дороги и не соответствуют современным вызовам и требованиям экономии ресурсов в литейно-металлургических производствах. В этой связи обращает на себя внимание керамический бой оболочек стального и алюминиевого литья по выплавляемым моделям на основе кремнезема. В настоящее время бой отработавших керамических оболочковых форм литья по выплавляемым моделям не используется для рециклинга. Этот материал отправляют в отвал или применяют в качестве опорного наполнителя опок при формовке в них оболочек. Проведенный компонентный химический и фазовый анализ материала показал, что в составе боя керамических оболочек, образующегося после выбивки стальных и алюминиевых отливок из форм, помимо кварца в высокотемпературных фазах тридимита и кристобалита (основа) содержится до 5 – 10 % железа и железной окалины и соответственно 3 – 5 % алюминия и его оксидов. Использование керамического боя оболочек в качестве обсыпочно материала исключает повторное протекание полиморфных превращений кварца при прокаливании и заливке форм, определяющих изменение объема, плотности и смены видов кристаллических решеток материала, что позволяет повысить трещиностойкость и прочность оболочек и минимизировать брак получаемых отливок. Остаточные железо, алюминий и их оксиды способствуют повышению технологичности литейной формы. Опытное-экспериментальное опробование предложенного варианта рециклинга в условиях действующего производства подтвердило его эффективность.

**Ключевые слова:** керамическая оболочковая форма, литье по выплавляемым моделям, кварц, тридимит, кристобалит, полиморфное превращение, рециклинг, ресурсосбережение, бой керамических форм.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-859-865

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), являясь одним из специальных способов производства отливок, наряду с такими преимуществами, как высокая размерная точность литых изделий, характеризуется высокой ресурсозатратностью [1 – 9]. Прежде всего, это длительность производственного цикла, высокое энергопотребление на ряд технологических операций (например, сушка и прокаливание оболочковых форм) и дороговизна материалов литейных форм и моделей. По этой причине экономически оправданными традиционно считаются лишь массо-

вое и крупносерийное производство литья этим способом.

До сих пор в качестве материала оболочковых литейных форм на отечественных предприятиях, занимающихся производством методом ЛВМ отливок из сталей и алюминиевых сплавов, широко применяется керамика на основе диоксида кремния (кремнезема). Сдерживающим фактором является склонность кварцевой керамики к полиморфным превращениям в условиях температурных нагрузок, на практике приводящей к растрескиванию и даже разрушению отдельных слоев стенки оболочки или формы в целом.

Существенным недостатком кварца являются его полиморфные превращения, которые протекают при изменении температуры и сопровождаются резким изменением объема [10, 11], в итоге приводящим к растрескиванию и разрушению оболочковых форм (ОФ).

Присутствуя в составе материала формы (суспензия, огнеупорная обсыпка), а при прокаливании в наполнителе, кварц претерпевает полиморфные превращения при нагреве, протекающие с изменением объема, что способствует появлению напряжений и трещин в ОФ.

В научной литературе отсутствует единый подход относительно порядка наименования модификаций кварца: одни исследователи придерживаются обозначения различных модификаций символами  $\alpha$ ,  $\beta$  в порядке повышения или понижения температуры превращения, другие порядок обозначений применяют по степени распространенности или в порядке открытия. Вслед за П. Ниггли, Ф. Ринне, А.Е. Ферсманом, Я.И. Шкленником [12], более рациональным следует считать первый порядок обозначения. Согласно диаграмме Феннера, схематично переход из одной модификации кварца при нагреве в другую можно представить следующим образом:  $\beta$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -тридимит  $\rightarrow$   $\alpha$ -кристобалит  $\rightarrow$  плавленный кварц.

Кристаллическая структура кварца и его полиморфных модификаций характеризуется расположением иона  $\text{Si}^{4+}$  всегда в окружении четырех ионов  $\text{O}^{2-}$ , находящихся в вершинах тетраэдра. Каждая вершина тетраэдра одновременно служит вершиной другого, смежного с ним, тетраэдра. Кристаллические решетки состоят из каркасов тетраэдров, сцепленных друг с другом через вершины, при этом различаются ориентировка и общая симметрия в их расположении. Упаковка ионов  $\text{O}^{2-}$  не является плотной, и в каркасах между тетраэдрами присутствуют «пустотки» (терминология А.Г. Бетехтина [12]). В низкотемпературных модификациях кварца они имеют малые размеры, а в более «рыхло» построенных высокотемпературных модификациях эти «пустотки» крупнее. От этого зависит плотность модификаций кварца [13].

При температурах ниже  $573^\circ\text{C}$  устойчивой формой диоксида кремния является  $\beta$ -кварц ( $\rho = 2650 \text{ кг/м}^3$ ). При нагревании он претерпевает ряд последовательных полиморфных превращений, связанных с изменением объема, из-за смены вида кристаллической решетки. При температуре  $573^\circ\text{C}$   $\beta$ -кварц переходит в  $\alpha$ -кварц ( $\rho = 2530 \text{ кг/м}^3$ ), при этом объем скачкообразно увеличивается на 2,4 %, что приводит к растрескиванию кристаллов и увеличению пылевидной составляющей в материале основы оболочки. При температуре  $870^\circ\text{C}$   $\alpha$ -кварц медленно переходит в  $\alpha$ -тридимит ( $\rho = 2220 \text{ кг/м}^3$ ) с увеличением объема на 15,1 % и дальнейшим уменьшением плотности. При последующем нагревании до  $1470^\circ\text{C}$   $\alpha$ -тридимит претерпевает полиморфное превращение в  $\alpha$ -кристобалит ( $\rho = 2190 \text{ кг/м}^3$ )

с увеличением объема на 4,7 % и снижением плотности. При температуре  $1713^\circ\text{C}$   $\alpha$ -кристобалит плавится, а при последующем охлаждении превращается в плавленный кварц (изменение объема 0,1 %) [14, 15].

Наиболее существенно для термонапряженного состояния формы быстропротекающее превращение при  $573^\circ\text{C}$ , когда при нагреве увеличивается линейный размер на 1,4 %. Это является одной из причин образования трещин в оболочках и засоров в отливках. Превращения при  $870^\circ\text{C}$  происходят крайне медленно и, согласно работе [16], для практики литья значения не имеют. Кроме того, практикуемое во многих литейных цехах предварительное прокаливание обсыпочного материала может несколько снизить негативное последствие опасных полиморфных превращений кварца.

Плавный подогрев форм с целью снижения вероятности их растрескивания, который проводят в опорном наполнителе, способствует увеличению длительности технологического процесса и дополнительным энергетическим затратам.

Одним из вариантов снижения вероятности растрескивания ОФ в ходе их прокаливания является замена пылевидного кварцевого песка, как наполнителя, на диспергированный кварцевый песок полифракционного состава. При этом улучшаются реологические свойства суспензии, повышается трещиностойкость форм и снижается брак по засорам и пробой оболочек [17].

Согласно [18], применение сферокорунда (полюе сферы огнеупорных оксидов) в качестве обсыпочного материала позволяет снижать массу оболочки в 2 – 3 раза и получать ровный слой обсыпки без манипуляций с модельным блоком.

В исследовании [19] для замены пылевидного дистенсиллиманитового концентрата, часто применяемого в качестве огнеупорного наполнителя для суспензий, предлагается использовать пылевидный алюмосиликат, который не претерпевает полиморфных превращений в интервале рабочих температур керамической формы. Из-за низкого коэффициента термического расширения литейные формы, полученные на пылевидном алюмосиликате, имели высокую прочность при высоких температурах. При этом стоимость пылевидного алюмосиликата гораздо ниже дистенсиллиманитовых порошков.

Перспективным материалом для замены кварцевого песка является плавленный кварц. В результате его применения сокращается количество слоев ОФ, время сушки, расход вспомогательных материалов [20 – 22]. Использование плавленного кварца (торговая марка «Экосил-мелур») способствует улучшению качества оболочки вследствие низкого коэффициента термического расширения, высокой химической стойкости и малой насыпной плотности указанного материала.

Однако плавленный кварц является более дорогим по сравнению с кварцевым песком. Кроме того, по мнению авторов работы [23], в спеченном состоянии газопрони-

цаемость плавленного кварца в четыре раза меньше, чем у кристаллического.

Необходимо отметить, что замена пылевидного кварца на более термостойкие, но дорогие наполнители, такие как корунд, прозрачное и непрозрачное кварцевое стекло, циркон, не всегда обеспечивает высокую термостойкость ОФ, так как на нее влияет не только терморасширение материала наполнителя, но и термомеханические изменения связующих материалов при прокаливании и заливке. Термомеханические свойства керамики с одинаковым огнеупорным наполнителем, таким как пылевидный кварц, не отличаются, но на разных связующих материалах, например, на основе жидкого стекла и гидролизованного этилсиликата, значительно различаются [24].

Существенной проблемой ЛВМ является отсутствие рециклинга боя отработавших керамических оболочковых форм (рис. 1). Практически повсеместно весь этот материал до последнего времени отправляли в отвал либо, в лучшем случае, использовали в качестве опорного наполнителя опок при формовке в них оболочек.

Попытки использовать этот материал во вторичном обороте, предпринимавшиеся до сих пор, не дают существенных результатов. Так, с целью сокращения расхода огнеупорного материала, повышения газопроницаемости, термостойкости и прочности оболочковых форм было предложено [25] обсыпать третий слой оболочки крупной фракцией, а последующие слои – мелкой фракцией предварительно просушенного керамического боя форм (возврата) после выбивки отливок. Однако это предложение не нашло широкого применения на производстве из-за введения дополнительной операции сушки керамического боя (возврата) перед использованием, а также того факта, что согласно предлагаемой технологии возврат должен был использоваться, начиная с третьего слоя формы, в то время как



Рис. 1. Модельный блок ЛВМ

Fig. 1. Model block of investment casting

для формирования первых двух слоев требовались свежие дорогостоящие материалы.

Таким образом, работа по поискам вариантов рециклинга боя керамических оболочек ЛВМ долгое время считалась бесперспективной, экономически нецелесообразной. Однако необходимость экономии ресурсов в металлургическо-литейных производствах заставила вернуться к данному вопросу.

### **ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве объекта исследований был выбран керамический бой оболочек стального и алюминиевого литья по выплавляемым моделям на основе кремнезема (рис. 2). Анализировались химический, фазовый и гранулометрический состав материала. Компонентный химический состав определялся гравиметрическим методом в лабораториях Института физико-химических технологий и материаловедения Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. Для оценки фазового состава по методу Ритфелда использовался промышленный дифрактометр марки D8 ENDEAVOR. Гранулометрия материала осуществлялась ситовым анализом.

Рассматривалась возможность применения керамического боя после определенной подготовки в качестве материала форм ЛВМ, по предварительной оценке позволяющего обеспечить повышение трещиностойкости ОФ относительно форм, изготовленных на основе низкотемпературных  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций кварца.

### **ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

По результатам проведенного компонентного химического анализа, в материале, образующемся после выбивки стальных отливок (стали марок 20Л, 30Л, 40ХЛ ГОСТ 977-88; 20Х13Л ГОСТ 2176-77) из форм ЛВМ, содержится до 5 – 10 % железа и железной окалины, а в материале, образующемся после выбивки из форм алюминиевых отливок (алюминиевые сплавы марок АК7, АК9, АК12, АК5М2, АК9М2 по ГОСТ 1583-93 по ГОСТ 1583-93), соответственно до 3 – 5 % алюминия и его оксидов.

Фазовый анализ материала показал, что в составе боя керамических оболочек, образующегося после выбивки стальных и алюминиевых отливок из форм, в основном содержатся высокотемпературные фазы кварца в виде  $\alpha$ -тридимита и  $\alpha$ -кristобалита (см. таблицу).

В исходном состоянии после выбивки оболочковых форм куски керамического боя имели размеры от 10 до 60 мм, поэтому требовалось их измельчение в дробилке до зерновой фракции для дальнейшего применения.

Оценка возможности применения керамического боя в качестве обсыпного материала оболочковых форм [26] осуществлялась в два этапа. На первом этапе



Рис. 2. Керамический бой оболочковых форм

Fig. 2. Ceramic shards of shell molds

формулировались предпосылки получения ожидаемого эффекта в части повышения трещиностойкости ОФ. На втором проводилось опытно-промышленное опробование.

Использование для обсыпки кварца в его низкотемпературной модификации создает дополнительные риски изготовления форм в части их пониженной трещиностойкости вследствие полиморфных превращений.

Высокотемпературные фазы кварца – тридимит и кристобалит формируются в материале необратимо в ходе прокаливании керамических оболочек и далее при заливке ОФ металлическим расплавом и выдержке до выбивки. Они имеют меньший коэффициент линейного термического расширения по сравнению с низкотемпературными фазами кварца –  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварцем. Их использование в качестве обсыпочногo материала исключает повторное протекание полиморфных превращений кварца при прокаливании и заливке форм, обуславливающих изменение объема, плотности и смены видов кристаллических решеток материала, что позволяет повысить трещиностойкость и прочность оболочек и минимизировать брак получаемых отливок.

Можно предположить, что остаточный свободный металл (железо и алюминий в случае керамического боя оболочковых форм стального и алюминиевого литья соответственно) создает своеобразный армирующий каркас и способствует повышению теплопроводности материала оболочки, позволяя получать мелкозернистую микроструктуру отливок за счет высокой скорости ох-

лаждения формы. Оксид железа (алюминия) в составе боя керамических оболочек стального (алюминиевого) литья снижает вероятность образования пригара при заливке форм металлическим расплавом, либо делает его легкоотделяемым, поскольку большей частью присутствует в виде гематита (корунда). Это, в свою очередь, создает предпосылки для улучшения термостойкости формы – ее способности выдерживать без разрушения резкие перепады температуры.

#### ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ

Опытно-экспериментальное опробование варианта рециклинга проводилось в условиях участка точного литья металлургического производства АО «Арзамасский приборостроительный завод им. П.И. Пландина».

Оболочковые формы изготавливали следующим образом. Для приготовления огнеупорной суспензии использовалось готовое связующее ГС-20Э (ТУ 6-02-1-046-95) и маршалит (искусственный пылевидный кварц) марки А и Б (ГОСТ 9077-82). Для доводки связующего до рабочей вязкости использовалась добавка азотной кислоты.

В качестве обсыпочногo материала применялся измельченный бой керамических оболочек стального и алюминиевого литья по выплавляемым моделям, прошедший просеивание с целью распределения по фракциям.

Для первого слоя применялся бой со средним размером фракции 0,2 мм, для последующих слоев – свыше 0,3 мм.

Равномерное покрытие поверхности модельного блока огнеупорной суспензией проводилось послойно путем двух-трехкратного погружения блока в рабочую емкость гидролизера с целью удаления пузырьков воздуха с поверхности блока и предоставления возможности стекания избытку суспензии. Сушку каждого слоя проводили на воздухе в течение 5 – 6 ч при температуре 22 – 28 °С и влажности не выше 60 %. Общее количество слоев оболочковой формы равнялось шести.

Вытопка моделей осуществлялась горячей водой при температуре 90 – 99 °С. Далее проводилась суш-

#### Фазовый состав керамического боя оболочковых форм

##### Phase composition of ceramic shards of shell molds

Фаза	Стальное литье	Алюминиевое литье
Тридимит	62	78
Кристобалит	29	17
Кварц	2	2
Корунд	–	3
Гемитит	7	–

ка ОФ на воздухе в течение 2,0 ч. Затем выполнялась формовка ОФ в прокалочные опоки с использованием в качестве наполнителя измельченного керамического боя оболочек. Прокаливание ОФ в опорном наполнителе в прокалочной печи СНОЛ 8.16.5/10 осуществлялось по режиму: нагрев до 900 °С со скоростью не более 150 °С в час с выдержкой при температурном максимуме 4 – 6 ч.

В многослойных ОФ изготавливались отливки «Вилка» массой 1,6 кг из стали 09Х17Н3СЛ (ГОСТ 977-88) с толщиной стенки до 5 мм (рис. 3, 4). Заливка форм проводилась при температуре 1580 – 1600 °С.

Результаты промышленных испытаний показали, что из десяти опытных оболочек ни одна не разрушилась при прокаливании и последующей заливке стальным расплавом.

## Выводы

Разработан и опробован в производственных условиях технологический вариант рециклинга боя керамических оболочек стального и алюминиевого литья по выплавляемым моделям, предусматривающий применение материала после необходимой подготовки в качестве обсыпки многослойных литейных форм.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Leushin I.O., Leushina L.I., Grachev A.N., Ulyanov V.A. Investment casting: technical solutions to saving of resources // CIS Iron and Steel Review. 2013. No. 1. P. 6 – 8.
2. Леушин И.О., Леушина Л.И., Кошелев О.С. Инновационная технология изготовления оболочковых керамических форм для производства отливок по удаляемым моделям // Черные металлы. 2018. № 5. С. 25 – 28.
3. Zhao H. Analysis of recycle and composition of molding shell waste in investment casting // Special Casting and Nonferrous Alloys. 2005. Vol. 25. Issue 1. P. 52 – 54.
4. De Boni L.A.B., Criveletto V., Camana M. Laboratory process for the reclaiming of the ceramics mold from the investment casting // Periodico Tchê Quimica. 2013. Vol. 10. Issue 19. P. 19 – 23.
5. Carvalho A.C., Raupp-Pereira F., Rodrigues Neto J.B., Novaes De Oliveira A.P. Industrial waste as alternative raw material for the production of refractory ceramic filters // Ceramica. 2015. Vol. 61. Issue 359. P. 383 – 390.
6. Mahrabi H.A., Jolly M.R., Salonitis K. Methods of reducing materials' waste and saving energy in investment casting // TMS Annual Meeting. 6th International Symposium on Shape Casting – TMS 2016: 145th Annual Meeting and Exhibition; United States. 2016. Vol. 2016. P. 69 – 76.
7. Borisov V.A., Varentsov V.V., Zhukov A.A., Pochkarev Yu.A. Regeneration of materials used in ceramic molds manufacturing // Litejnoe Proizvodstvo. 2001. Issue 11. P.18 – 20.
8. Li J., Li Y., Wang L. Study on technology of iron removal during recycling of shell of investment casting // Advanced Materials Research. 2nd International Conference on Chemical, Material and Metallurgical Engineering, ICCMME 2012; Kunming; China. 2013. Vol. 634 – 638. Issue 1. P. 3181 – 3184.
9. Li J., Li Y., Tan S. Experimental study on separation of valuable refractory aggregate from investment casting ceramic shell waste // China Foundry. 2016. Vol. 13. Issue 4. P. 243 – 247.
10. Озеров В.А., Гаранин В.Ф. Литье повышенной точности по разовым моделям. – М.: Высшая школа, 1988. – 87 с.
11. Специальные технологии литейного производства / А.И. Евстигнеев, Е.А. Чернышов, В.В. Петров и др. – М.: Машиностроение, 2012. – 436 с.
12. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: КДУ, 2007. – 720 с.
13. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. – М.: Наука и техника, 1971. – 265 с.
14. Литейные формовочные материалы: Формовочные, стержневые смеси и покрытия / А.Н. Болдин, Н.И. Давыдов, С.С. Жуковский и др. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
15. Формовочные материалы и технология литейной формы / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов и др. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
16. Литье по выплавляемым моделям / В.Н. Иванов, С.А. Казеннов, Б.С. Курчман и др. – М.: Машиностроение, 1984. – 408 с.
17. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В. Термостойкие керамические формы на основе полифракционных материалов // Тр. VII съезда литейщиков России: Сб. тр. – Новосибирск: Изд. Дом «Историческое наследие Сибири», 2005. С. 114 – 118.
18. Чернов Н.М. Перспективные технологические процессы в литье по выплавляемым моделям // Тр. VII съезда литейщиков России: Сб. тр. – Новосибирск: Изд. Дом «Историческое наследие Сибири», 2005. С. 72 – 75.



Рис. 3. Модельный блок отливок «Вилка»

Fig. 3. Modeling block of castings «Fork»



Рис. 4. Отливка «Вилка»

Fig. 4. Casting «Fork»

19. Гагин И.Н., Карпович Ю.Ф. Модифицированное связующее на основе щелочного кремнезоля и алюмосиликатный огнеупорный наполнитель для суспензий литья по выплавляемым моделям // Литейщик России. 2003. № 6. С. 33 – 34.
20. Дьячков В.Н., Парамонов А.М., Никитин К.В., Нуждин Г.С. Совершенствование технологии получения стальных отливок ответственного назначения литьем по выплавляемым моделям с целью повышения их качества // Литейщик России. 2013. № 10. С. 36 – 38.
21. Савельев Ю.Н., Грибанов А.С., Щетинин А.А., Сушко Т.И. Совершенствование метода ЛВМ при изготовлении крупных стальных отливок // Тр. VII съезда литейщиков России: Сб. тр. – Новосибирск: Изд. Дом «Историческое наследие Сибири», 2005. С. 79 – 85.
22. Лесников А.К., Фоломейкин Ю.И., Угадчикова Л.В. Повышение эффективности производства в литье по выплавляемым моделям при использовании материала «Экосил-мелур» // Литейщик России. 2005. № 4. С. 43 – 45.
23. Танкелевич Б.Ш., Демидова А.А., Абадаев А.В. Факторы заполнения оболочковых форм из плавного кварца // Литейное производство. 1979. № 4. С. 17 – 18.
24. Ахметов Г.Ш. Влияние некоторых факторов на качество литья по выплавляемым моделям // Литье по выплавляемым моделям в приборостроении. 1973. Вып. 2. С. 10 – 12.
25. Тимофеев Г.И., Евстигнеев А.И. Использование отработанной смеси при изготовлении форм по выплавляемым моделям // Литейное производство. 1980. № 3. С. 21 – 22.
26. Пат. 2547071 RU. Способ изготовления керамических оболочек для литья по удаляемым моделям / И.О. Леушин, Л.И. Леушина, А.Н. Грачев; заявл. 22.10.2013; опублик. 10.04.2015. Бюл. № 10.

Поступила 12 июля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. Vol. 61. No. 11, pp. 859–865.

## RECYCLING OF SHARDS OF QUARTZ CERAMIC SHELLS FROM INVESTMENT CASTING

L.I. Leushina<sup>1</sup>, I.O. Leushin<sup>1</sup>, S.V. Plokhov<sup>1</sup>, V.B. Deev<sup>2</sup>

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-859-865

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

### REFERENCES

<sup>2</sup>National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

**Abstract.** The use of quartz for its low-temperature modification creates additional risks in the manufacture of molds in the part of their reduced crack resistance due to polymorphous transformations and in practice it often leads to cracking and even destruction of individual layers of the shell wall or the mold as a whole. Preliminary calcination of the covering material practiced in many foundries can somewhat reduce the negative consequence of dangerous polymorphic transformations of quartz. But at the same time, smooth heating of the molds to reduce the likelihood of their cracking, which is carried out in the support filler, contributes to an increase in duration of the technological process and in additional energy costs. Among the options for reducing the likelihood of cracking and the destruction of RP during their calcination, the most popular is replacement of pulverized quartz sand, as filler, with dispersed quartz sand of a polyfraction composition, distensillimanite, pulverized aluminosilicate, spherical corundum or fused quartz. However, all of them are quite expensive and do not meet modern challenges and resource saving requirements in foundry and metallurgical industries. In this connection, attention is drawn to the ceramic shards of shells of steel and aluminum investment casting on silica-based models. At present, the shards of spent ceramic shell molds for investment models is not used for recycling. This material is sent to the dump or used as a supporting filler of the flasks when the shells are formed therein. The conducted component chemical and phase analysis of the material has shown that in shards of ceramic shells formed after knocking out steel and aluminum castings from molds, in addition to quartz in the high-temperature phases of tridymite and cristobalite (base), there are up to 5 – 10 % of iron and iron scale and 3 – 5 % of aluminum and its oxides. The use of ceramic shell shards as a covering material excludes the repeated polymorphic quartz transformations during calcination and pouring of shapes that determine the change in volume, density, and change in types of material crystal lattices, which makes it possible to increase the fracture toughness and strength of the shells and to minimize discard of the resulting castings. Residual iron, aluminum and their oxides contribute to improving the processability of the mold. Experimental testing of the proposed recycling option in the conditions of current production has confirmed its effectiveness.

**Keywords:** ceramic shell mold, investment casting, quartz, tridymite, cristobalite, polymorphic transformation, recycling, resource-saving, ceramic shards.

1. Leushin I.O., L.I. Leushina, A.N. Grachev, Ulyanov V.A. Investment casting: technical solutions to saving of resources. *CIS Iron and Steel Review*. 2013, no. 1, pp. 6–8.
2. Leushin I.O., Leushina L.I., Koshelev O.S. Innovative technology of manufacture of shell ceramic forms for fabrication of castings on removable models. *Chernye metally*. 2018, no. 5, pp. 25–28. (In Russ.).
3. Zhao H. Analysis of recycle and composition of molding shell waste in investment casting. *Special Casting and Nonferrous Alloys*. 2005, vol. 25, Issue 1, pp. 52–54.
4. De Boni, L.A.B., Criveletto V., Camana, M. Laboratory process for the reclaiming of the ceramics mold from the investment casting. *Periodico Tchê Quimica*. 2013, vol. 10, Issue 19, pp. 19–23.
5. Carvalho A.C., Raupp-Pereira F., Rodrigues Neto J.B., Novaes De Oliveira A.P. Industrial waste as alternative raw material for the production of refractory ceramic filters. *Ceramica*. 2015, vol. 61, Issue 359, pp. 383–390.
6. Mahrabi H.A., Jolly M.R., Salonitis K. Methods of reducing materials' waste and saving energy in investment casting. In: *TMS Annual Meeting. 6th International Symposium on Shape Casting – TMS 2016: 145th Annual Meeting and Exhibition; United States*. 2016, vol. 2016, pp. 69–76.
7. Borisov V.A., Varentsov V.V., Zhukov A.A., Pochkarev Yu.A. Regeneration of materials used in ceramic molds manufacturing. *Litejnoe Proizvodstvo*. 2001, Issue 11, pp. 18–20. (In Russ.).
8. Li J., Li Y., Wang L. Study on technology of iron removal during recycling of shell of investment casting. In: *Advanced Materials Research. 2nd International Conference on Chemical, Material and Metallurgical Engineering, ICCMME 2012; Kunming; China*. 2013, vol. 634-638. Issue 1. pp. 3181–3184.
9. Li J., Li Y., Tan S. Experimental study on separation of valuable refractory aggregate from investment casting ceramic shell waste. *China Foundry*. 2016, vol. 13, Issue 4, pp. 243–247.
10. Ozerov V.A., Garanin V.F. *Lit'e povyshennoi tochnosti po razovym modelyam* [Casting of high precision on single models]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 87 p. (In Russ.).
11. Evstigneev A.I., Chernyshov E.A., Petrov V.V. etc. *Spetsial'nye tekhnologii liteinogo proizvodstva* [Special technologies of foundry production]. Moscow: Mashinostroenie, 2012, 436 p. (In Russ.).
12. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow: KDU, 2007, 720 p. (In Russ.).

13. Vasil'ev L.L., Tanaeva S.A. *Teplofizicheskie svoystva poristykh materialov* [Thermophysical properties of porous materials]. Moscow: Nauka i tekhnika, 1971, 265 p. (In Russ.).
14. Boldin A.N., Davydov N.I., Zhukovskii S.S. etc. *Liteinye formovochnye materialy: Formovochnye, sterzhnevye smesi i pokrytiya* [Foundry molding materials: Molding, core mixtures and coatings]. Moscow: Mashinostroenie, 2006, 507 p. (In Russ.).
15. Zhukovskii S.S., Anisovich G.A., Davydov N.I. etc. *Formovochnye materialy i tekhnologiya liteinoi formy* [Molding materials and technology of the mold]. Moscow: Mashinostroenie, 1993, 432 p. (In Russ.).
16. Ivanov V.N., Kazennov S.A., Kurchman B.S. etc. *Lit'e po vyplavlyayemykh modelyakh* [Investment casting]. Moscow: Mashinostroenie, 1984, 408 p. (In Russ.).
17. Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V. Heat-resistant ceramic molds based on polyfraction materials. In: *Trudy sed'mogo S"ezda liteishchikov Rossii: sb. tr.* [Proceedings of the 7th Congress of Foundry Workers of Russia: Coll. of sci. papers]. Novosibirsk: ID "Istoricheskoe nasledie Sibiri", 2005, pp. 114–118. (In Russ.).
18. Chernov N.M. Perspective technological processes in investment casting. In: *Trudy sed'mogo S"ezda liteishchikov Rossii: sb. tr.* [Proceedings of the 7th Congress of Foundry Workers of Russia: Coll. of sci. papers]. Novosibirsk: ID "Istoricheskoe nasledie Sibiri", 2005, pp. 72–75. (In Russ.).
19. Gagin I.N., Karpovich Yu.F. Modified alkaline silica-based binder and aluminosilicate refractory filler for investment casting suspensions. *Liteishchik Rossii*. 2003, no. 6. pp. 33–34. (In Russ.).
20. D'yachkov V.N., Paramonov A.M., Nikitin K.V., Nuzhdin G.S. Perfecting the obtaining technology of castings of critical importance by investment casting for their quality improvement. *Liteishchik Rossii*. 2013, no. 10, pp. 36–38. (In Russ.).
21. Savel'ev Yu.N., Gribanov A.S., Shchetinin A.A., Sushko T.I. Perfection of the casting method for investment models in the manufacture of large steel castings. In: *Trudy sed'mogo S"ezda liteishchikov Rossii: sb. tr.* [Proceedings of the 7th Congress of Foundry Workers of Russia: Coll. of sci. papers]. Novosibirsk: ID "Istoricheskoe nasledie Sibiri", 2005, pp. 79–85. (In Russ.).
22. Lesnikov A.K., Folomeikin Yu.I., Ugadchikova L.V. Increasing the efficiency of production in investment casting using the material "Ecosil-melur". *Liteishchik Rossii*. 2005, no. 4, pp. 43–45. (In Russ.).
23. Tankelevich B.Sh., Demidova A.A., Abadaev A.V. Factors of fillability of shell molds from fused quartz. *Liteinoe proizvodstvo*. 1979, no. 4, pp. 17–18. (In Russ.).
24. Akhmetov G.Sh. Influence of some factors on the quality of investment casting. *Lit'e po vyplavlyayemykh modelyakh v priborostroenii*. 1973, Issue 2, pp. 10–12. (In Russ.).
25. Timofeev G.I., Evstigneev A.I. The use of spent mixture in the manufacture of molds for investment models. *Liteinoe proizvodstvo*. 1980, no. 3, pp. 21–22. (In Russ.).
26. Leushin I.O., Leushina L.I., Grachev A.N. *Sposob izgotovleniya keramicheskikh obolochek dlya lit'ya po udalyayemykh modelyakh* [The method of manufacturing ceramic shells for casting on removable models]. Patent RF no. 2547071. MPK B22 C9/04. *Bulleten' izobretenii*. 2015, no. 10. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**L.I. Leushina**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment"*

**I.O. Leushin**, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment"* (igo1eu@yandex.ru)

**S.V. Plokhov**, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Nanotechnology and Biotechnology"*

**V.B. Deev**, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Foundry Technology and Art Processing of Materials"* (deev.vb@mail.ru)

Received July 12, 2018

УДК: 622.279.5

## ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЬНЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ ДЛЯ ДОБЫЧИ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Ширяев А.Г.<sup>1</sup>, генеральный директор  
Четвериков С.Г.<sup>2</sup>, управляющий директор*

*Чикалов С.Г.<sup>1</sup>, заместитель генерального директора по техническим продажам и инновациям  
Пышминцев И.Ю.<sup>3</sup>, д.т.н., профессор, генеральный директор (PyshmintsevIU2@tmk-group.com)*

*Крылов П.В.<sup>4</sup>, начальник департамента*

<sup>1</sup>ОАО «Трубная металлургическая компания»  
(105062, Россия, Москва, ул. Покровка, 40, к. 2а)

<sup>2</sup>ОАО «Волжский трубный завод»  
(404119, Россия, Волгоградская область, Волжский, ул. 7-я Автодорога, 6)

<sup>3</sup>ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности»  
(454139, Россия, Челябинск, ул. Новороссийская, 30)

<sup>4</sup>ПАО «Газпром»  
(117997, Россия, Москва, ул. Наметкина, 16)

**Аннотация.** Дан обзор основным направлениям разработки современных трубных сталей, технологии их выплавки, а также горячей прокатки и термообработки для удовлетворения возросших требований к бесшовным трубам для добычи нефти и газа в сложных условиях. Задачи Газпрома в освоении новых ресурсов определили разработку технических требований к высокопрочным хладостойким, сероводородостойким и стойким к углекислотной коррозии обсадным и насосно-компрессорным трубам. Даны металлургические основы разработки новых марок высококачественной стали с минимальным содержанием серы, фосфора, растворенных газов и режимов их обработки, состоящие в выборе химического состава с учетом задачи формирования мартенситной структуры при закалке и последующего высокого отпуска для формирования требуемого сочетания прочности и вязкости. При этом показано, что оптимальная комбинация высокой прочности и вязкости при температуре минус 60 °С может быть достигнута при легировании хромомолибденовой стали с содержанием углерода около 0,25 % (по массе) карбидообразующими элементами ванадием и ниобием. Обеспечение стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением стали данного типа обеспечивается также микролегированием, направленным на измельчение исходного аустенитного зерна, и целевым для каждого уровня прочности содержанием молибдена, определяющим как высокую прокаливаемость, так и замедление разупрочнения при отпуске. Разработаны новые составы коррозионностойких марок стали мартенситного класса с 13 % хрома, обеспечивающие требуемую стойкость к углекислотной коррозии наряду с улучшенной хладостойкостью и повышенной прочностью по сравнению с базовой композицией типа 20Х13. Приведены результаты реконструкции электросталеплавильного и прокатного производства на Волжском трубном заводе, позволившие обеспечить требуемое качество новой продукции от непрерывнолитой стальной заготовки до готовых труб.

**Ключевые слова:** прочность, хладостойкость, коррозионная стойкость, легирование, микролегирование, непрерывнолитая заготовка, горячая прокатка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-866-875

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении десятилетий для добычи нефти и газа успешно применяли бесшовные обсадные и насосно-компрессорные трубы по стандартам 80 – 90-х годов прошлого века с соответствующим уровнем требований. Необходимые механические свойства обеспечивали для невысоких групп прочности труб в горячекатаном состоянии, а для повышенных проведение термической или термомеханической обработки было обязательным. Очевидны ограничения базовых требований, применявшихся для труб массового назначения в части металлургического качества, микроструктуры и свойств, которые в соответствии с современными представлениями делают невозможным производство

специальных видов высококачественных труб – высокопрочных, хладостойких, стойких к воздействию сероводорода и углекислого газа, поскольку:

- не определен химический состав стали, за исключением очень высокого предельного содержания вредных примесей серы и фосфора в 0,045 % (по массе);
- не регламентированы способы и ключевые параметры проведения упрочняющей термической обработки, контроль качества ее проведения;
- отсутствуют требования к величине ударной вязкости и хладостойкости, вязкопластические свойства, наряду с минимальным относительным удлинением, подтверждаются только проведением испытания на сплющивание;
- не определены условия обеспечения стойкости к воздействию сероводорода, а также углекислого газа.

Задачи разработки трудноизвлекаемых запасов углеводородов потребовали освоения производства специальных видов нарезных труб. В данной работе<sup>1</sup> изложены основные подходы, использованные для создания нового поколения труб для добычи газа и нефти, а также результаты комплексной реконструкции мощностей для массового производства бесшовных труб, позволяющие обеспечить выполнение современных требований к высокопрочной хладостойкой продукции, стойкой к углекислотной и сероводородной коррозии.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

Ввиду очевидного отличия рациональных методов упрочнения для различных групп прочности требования к составу сталей, микроструктуре и методам упрочнения должны быть дифференцированы. Относительно невысокая прочность и применение в некритических условиях определяют возможность формирования преимущественно феррито-перлитной микроструктуры при термической обработке или непосредственно после прокатки. Повышенная и высокая прочность (предел текучести более 550 – 650 МПа) должна достигаться через формирование структуры высокоотпущенного мартенсита. Это при соблюдении ряда условий позволяет обеспечить не только достаточно высокое сопротивление хрупкому разрушению при пониженных температурах, но и стойкость к растрескиванию в средах, содержащих сероводород, которая сильно зависит от уровня прочности, интенсивно снижаясь с ее ростом, что определяет повышенное внимание к чистоте стали по примесям и включениям. Стойкость к другому типичному виду коррозии – углекислотной достигается применением высокохромистых (9 и 13 % Cr) марок стали.

Решение масштабных задач по освоению новых газовых провинций и запасов [1 – 4] потребовало разработки новых поколений высоконадежных материалов. Для этого, на основании значительного опыта эксплуатации, Газпром разработал новые технические требования к трубам. В результате исследований были выработаны целевые химические составы, параметры микроструктуры и режимы термической обработки для обеспечения комплекса механических и коррозионно-механических свойств нарезных труб в соответствии с техническими требованиями Газпрома, а также в перспективе других ключевых потребителей, ведущих добычу углеводородов в особо сложных условиях.

### Хладостойкие стали

Обеспечение хладостойкости высокопрочной стали (предел текучести не менее 758 МПа и  $KCV^{-60} \geq$

<sup>1</sup> В работе принимали участие Рекин С.А., Филиппов А.Г., Ерехинский Б.А., Попов К.А.

$\geq 70$  Дж/см<sup>2</sup>) в условиях массового производства определяется выбором химического состава для формирования однородной целевой микроструктуры [5, 6]. С учетом большого опыта производства и известных закономерностей были разработаны составы хром-марганец-молибденовых сталей, микролегированных ванадием и ниобием. Это определялось необходимостью обеспечения прокаливаемости для формирования не менее 90 – 95 % мартенсита в микроструктуре и высокой устойчивости к отпуску, возможностью обеспечения заданной прочности и соблюдения условий «теплой» калибровки и правки непосредственно после отпуска. Комплексное микролегирование было применено для обеспечения прочности и хладостойкости за счет баланса зернограничного и дисперсионного упрочнений (рис. 1, 2).

Исследования показали, что в сталях с 0,24 – 0,28 % (по массе) углерода увеличение содержания молибдена закономерно повышает прочность во всем интервале температур отпуска, однако это не может надежно обеспечить ее целевые значения в комплексе с ударной вязкостью. Молибден обеспечивает формирование мартенсита при закалке и сдерживает разупрочнение при отпуске. В связи с этим было определено рациональное его содержание ( $\approx 0,30$  %). Микролегирование в количестве 0,03 – 0,04 % (по массе) обеспечивает существенный прирост прочности, причем ниобий обеспечивает после отпуска при 600 °С прирост  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  на 99 и 77 МПа, а ванадий – на 169 и 158 МПа соответственно. Сильные карбидообразующие элементы позволяют не только контролировать прочностные характеристики, но и обеспечивать хладостойкость. Высокое диспер-

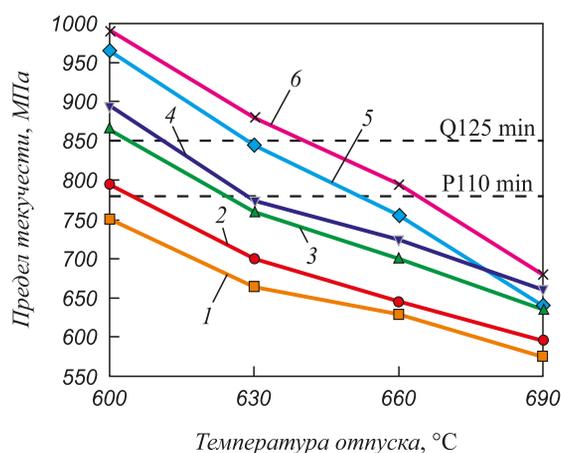


Рис. 1. Влияние температуры отпуска и легирования на предел текучести исследованных трубных сталей:  
1 – 0,15 % Mo; 2 – 0,32 % Mo; 3 – 0,53 % Mo;  
4 – 0,33 % Mo – 0,033 % Nb; 5 – 0,34 % Mo – 0,038 % V;  
6 – 0,31 % Mo – 0,043 % V – 0,032 % Nb

Fig. 1. Influence of tempering temperature and alloying on yield strength of studied pipe steels:

1 – 0.15 % Mo; 2 – 0.32 % Mo; 3 – 0.53 % Mo;  
4 – 0.33 % Mo – 0.033 % Nb; 5 – 0.34 % Mo – 0.038 % V;  
6 – 0.31 % Mo – 0.043 % V – 0.032 % Nb

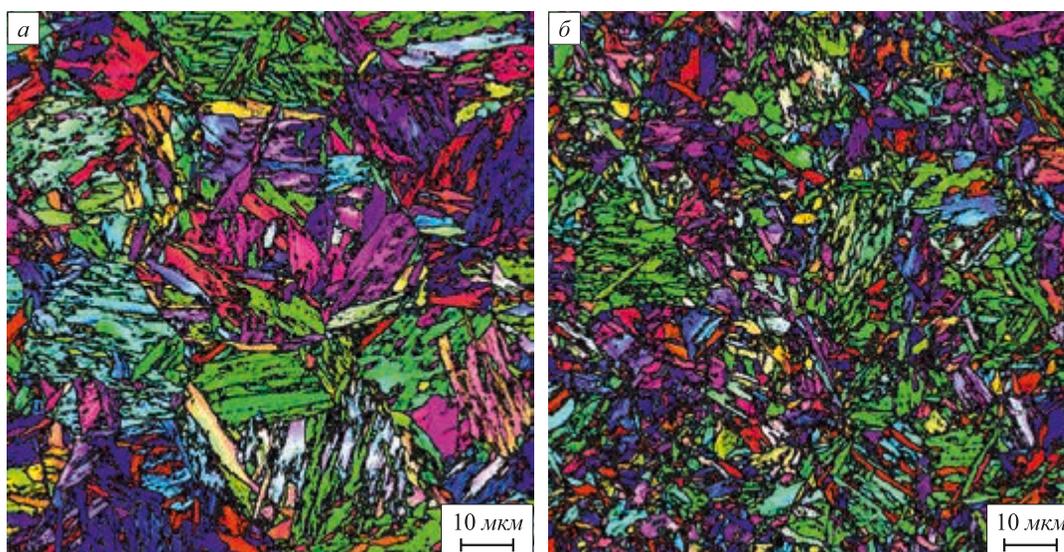


Рис. 2. Микроструктура стали 25ХМФ (а) и 28ХМФБ (б) после закалки и отпуска

Fig. 2. Microstructure of steel grades 25CrMoV (a) and 28CrMoVNb (b) after quenching and tempering

сионное упрочнение при микролегировании ванадием приводит к снижению вязкости и хладостойкости, в то время как ниобий способствует поддержанию оптимального баланса свойств. Это, как показано многочисленными исследованиями, достигается за счет снижения размера аустенитного зерна в стали с ниобием на 1 – 2 балла [7, 8].

### Сероводородостойкие стали

Повышение эксплуатационных характеристик в средах с высокой коррозионной активностью становится все более актуальным. В общем случае, растрескивание происходит путем развития трещин вследствие коррозионного воздействия на поверхностные слои и их охрупчивания при насыщении водородом [9, 10]. В сталях для обсадных и насосно-компрессорных труб имеет место сульфидное растрескивание под напряжением (СРН), при котором трещины распространяются от поверхности перпендикулярно приложенной растягивающей нагрузке. Это происходит только при воздействии в течение длительного времени напряжения выше определенного значения, которое является свойством материала [10 – 12]. Характерно, что более прочные материалы особенно склонны к растрескиванию. Это предопределило ограничения применения высокопрочных сталей в средах с влажным сероводородом с одной стороны, и необходимость подбора специальных материалов и способов их упрочнения с другой.

Известны ключевые «металлургические» факторы, определяющие стойкость к растрескиванию в таких так называемых «кислых» средах:

- состав стали, ее номинальный (марочный) состав и фактическое содержание легирующих элементов, примесей и сопутствующих элементов;

- металлургические характеристики, включая уровень прочностных свойств, наличие и состав «вторых» фаз в матрице и на границах зерен, размер зерна, наличие сегрегаций, уровень остаточных напряжений, распределение и плотность дислокаций и др.;

- состояние поверхности, включая наличие дефектов и их глубину.

В ходе работы [13] были сформулированы основные подходы к обеспечению стойкости труб групп прочности С90, Т95 и С110 к СРН, для изготовления которых должна применяться высококачественная мелкозернистая сталь с минимальным содержанием примесей и неметаллических включений (НВ). Базовые требования к свойствам, предельной загрязненности стали труб для «кислых» сред по НВ и другие параметры приведены в СТО ТМК и СТО ГАЗПРОМ и, в общем, сводятся к ограничению максимального балла не более 1,5 по включениям любого типа (фактически не более 0,5 – 1,0) при содержании серы не более 0,005 % (по массе) (фактически 0,002 – 0,003 %).

Разработаны принципы выбора целевого химического состава для различных групп прочности, в том числе с повышенным пороговым напряжением, для которых предел содержания основных легирующих элементов варьируется очень широко, например, по молибдену от 0,25 до 1,00 % (по массе). Это определило проведение исследования влияния легирования, микролегирования на формирование микроструктуры стали и комплекса ее свойств, включая стойкость к деградации прочности в средах, насыщенных сероводородом. Металлографические, электронно-микроскопические и рентгенографические исследования позволили установить роль легирования молибденом для достижения требуемых свойств. Установлено, что необходимость использования молибдена в столь высоких concentra-

циях определяется его сильным влиянием на прокаливаемость и замедление процессов отпуска мартенсита при высоких температурах.

Исследование влияния микроструктурных факторов на сопротивление разрушению позволило сделать вывод о необходимости контроля за формированием дисперсного мартенсита при минимизации структурной полосчатости и получении максимально однородной структуры карбидов средней дисперсности при отпуске. Определены оптимальные диапазоны концентраций Mo, V, Nb для каждой группы прочности, позволяющие обеспечивать достижение заданного предела текучести и, соответственно, порогового напряжения за счет формирования сложных карбидов, главным образом, типа MC и легированного цементита в предельно отпущенной ферритной матрице.

### Стали, стойкие к углекислотной коррозии

Разработка ряда новых месторождений осложнена наличием углекислого газа, что определяет высокую скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Рациональным способом решения данной проблемы является использование высокохромистых сталей, например, коррозионностойких сталей мартенситного класса, содержащих около 13 % хрома [14 – 17]. Проблемы углекислотной коррозии привели к неуклонному росту производства такой продукции в мире с 80-х годов прошлого века. Сложнолегированные мартенситные, супермартенситные, ферритные, суперферритные, аустенито-ферритные, аустенитные стали, а также сплавы на основе никеля обеспечивают достаточно высокую стойкость труб при высоких температурах, где проблемы коррозионной защиты не могут быть решены за счет полимерных покрытий.

Следует отметить, что марки (группы), включенные, например, в спецификации API 5CT, получили самое широкое распространение, и их доля в нефтяной и газовой промышленности мира составляет около 70 % всех коррозионностойких сталей. Прежде всего, это L80 13Cr, максимально схожая по составу с массовой отечественной маркой 20X13, однако трубы из нее для добычи нефти и газа ранее не производили в РФ ввиду отсутствия спроса (необходимости разработки таких запасов), а точечная потребность удовлетворялась за счет разовых поставок по импорту. Однако специфика применения в РФ при низких температурах в зимнее время не позволяет использовать такие простые композиции ввиду их ограниченной хладостойкости. Применение труб из супермартенситных марок стали с пределом текучести в интервале от 552 до 965 МПа позволяет гарантировать очень высокий уровень ударной вязкости при температуре  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ниже [14, 15]. Однако это приводит к резкому росту затрат ввиду высокого содержания молибдена (1,5 – 3,0 %), никеля (4,5 – 6,5 %) и ультранизкого содержания углерода (не

более 0,03 %). Таким образом, задача состояла в разработке составов и технологии производства труб из высокохромистых марок стали рационального состава, обеспечивающих:

- хладостойкость при широком диапазоне минимальных пределов текучести от 552 до 758 МПа (группы L80 – P110 соответственно);
- возможность массового производства в сталеплавильных цехах;
- конкурентный уровень себестоимости, экономическую целесообразность широкого применения, высокий экспортный потенциал.

Основным направлением для обеспечения высокой прочности и хладостойкости стало снижение содержания углерода и повышение содержания никеля, что в комбинации позволяло сохранить структурный класс стали. Электрохимические и автоклавные исследования подтвердили соответствие предложенных материалов критериям коррозионной стойкости по СТО ГАЗПРОМ 2-4.1-228 в модельной среде со скоростью не выше 0,1 мм в год. При этом наблюдается естественная закономерность повышения стойкости при снижении содержания углерода в разработанных марках (рис. 3).

Обеспечение хладостойкости металла труб в высокопрочных состояниях потребовало особого контроля за формированием микроструктуры на стадии горячей деформации и последующей термической обработки с применением микролегирования ниобием, что улучшило комплекс свойств на 15 – 30 % без значимого роста себестоимости. Проведенные термодинамические расчеты позволили оптимизировать состав и свойства стали для производства труб группы прочности P110

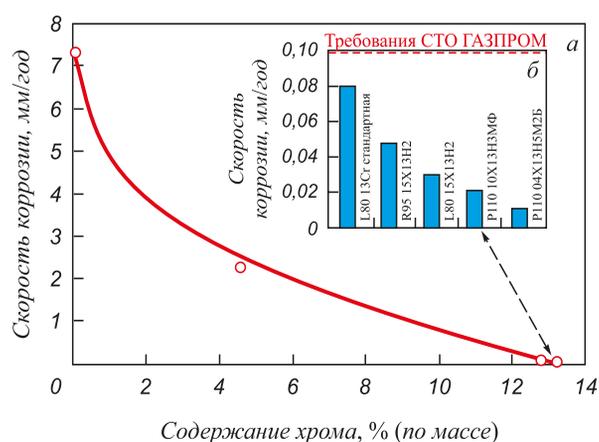


Рис. 3. Влияние состава стали на скорость коррозии хромистых трубных сталей:

- а – 5 % NaCl, 107 °C,  $P_{\text{CO}_2} = 0,1\text{ МПа}$ , поток 3,8 м/с;
- б – 5 % NaCl + 0,5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , pH = 4,0,  $P_{\text{CO}_2} = 3\text{ МПа}$ , 90 °C

Fig. 3. Influence of steel composition on corrosion rate of chromium steels:

- а – 5 % NaCl, 107 °C,  $P_{\text{CO}_2} = 0.1\text{ МПа}$ , flow 3.8 m/s;
- б – 5 % NaCl + 0.5 %  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , pH = 4.0,  $P_{\text{CO}_2} = 3\text{ МПа}$ , 90 °C

в хладостойком исполнении за счет управления фазовым составом при температурах горячего прессования.

## **РАЗВИТИЕ МОЩНОСТЕЙ И ТЕХНОЛОГИЙ**

### **ПРОИЗВОДСТВА**

Трубная металлургическая компания (ТМК) была создана в 2001 г., поэтапно объединив четыре крупнейших российских заводов по производству стальных труб различного назначения: Волжский трубный завод (ВТЗ), Северский трубный завод (СТЗ), Синарский трубный завод (СинТЗ), Таганрогский металлургический завод (ТАГМЕТ). Приоритетом развития компании стала реконструкция всего технологического цикла производства бесшовных труб от производства стали до финишных операций для выпуска продукции, соответствующей новому уровню требований [18 – 20]. На начальном этапе основные производственные предприятия ТМК производили (в 2003 г): 1,694 млн т стали, 1,098 тыс. т из которых выплавляли мартеновским способом, а 596 тыс. т стали разливалось непрерывно; 1,678 млн т горячекатаных труб, в том числе 679 тыс. т на трубопрокатных агрегатах (ТПА) с устаревшими пилгримовыми станами.

Задачей стало создание и внедрение комплекса технологий производства высококачественных бесшовных труб, прежде всего, для растущих потребностей топливно-энергетического комплекса, повышения экспортного потенциала и успешной конкуренции с мировыми технологическими лидерами в области высокотехнологичных нарезных труб. Основными технологическими направлениями стали:

- переход на 100 %-ное производство стали электропечным способом, применение внепечной обработки и вакуумирования для обеспечения выпуска высококачественных труб в сероводородостойком, хладостойком исполнениях, а так же стойких к коррозии;

- переход на разливку стали только непрерывным способом с использованием высококачественной непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) непосредственно в ТПА;

- внедрение современных ТПА и технологий прокатки, обеспечивающих повышенный контроль геометрических размеров на 30 – 70 % точнее требований основных стандартов и улучшенным качеством поверхности;

- освоение технологий и оборудования для массового производства новых высокогерметичных резьбовых соединений.

Очевидно, что устаревший способ производства стальной заготовки и труб на СТЗ и ТАГМЕТ определил необходимость их полной замены, главным образом, на основе предложений мировых лидеров металлургического машиностроения. В то же время уникальный собственный опыт производства бесшовных труб из НЛЗ и более совершенное оборудование определило поиск оригинальных технических и технологических

решений для рациональной реконструкции производства на ВТЗ. В 1989 – 1990 гг. на ВТЗ был создан самый современный в СССР комплекс по прокатке стальных труб из НЛЗ собственного производства, приобретенный по решению Совета Министров СССР у компании «Италимпьянти». Тем не менее, и данный комплекс не мог обеспечить технологически достижение целей ТМК в новых экономических условиях.

### **Электросталеплавильное производство**

В состав электросталеплавильного цеха (ЭСЦ) ВТЗ входили участки:

- выплавки и внепечной обработки с двумя электродуговыми сталеплавильными печами ДСП емкостью 150 т, двумя установками ковш–печь, вакууматором ковшевого типа;

- непрерывной разливки стали с тремя машинами непрерывного литья заготовок;

- отделки и складирования круглых и квадратных заготовок;

- обжига извести, отделения подготовки сыпучих материалов и ферросплавов, утилизации шламов, газоочистки, переработки сталеплавильных шлаков и др.

Проектная производительность цеха при работе двумя печами составляла 1 млн т НЛЗ в год. Начиная с 1998 г., постоянно работала только одна печь на 480 – 525 тыс. т в год при общей длительности плавки 98 мин, из них под током 71 мин и расходе электроэнергии 500 кВт·ч/т. Разливка стали в НЛЗ квадратного сечения со стороной 240, 300 и 360 мм, а также круглого сечения диаметром от 156 до 410 мм производилась на трех машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) INNSE радиально-криволинейного типа с производительностью по 450 тыс. т в год. Кристаллизаторы длиной 700 мм и малая протяженность зон вторичного охлаждения не обеспечивали нужную производительность, а отсутствие электромагнитного перемешивания (ЭМП) и устаревшая конструкция не позволяли обеспечивать требуемое качество.

Для достижения конкурентоспособной производительности в 1 млн т с одной печи и качества заготовки было решено провести комплексную реконструкцию. Печь была дооснащена современным газокислородным оборудованием, позволяющим работать на вспененных шлаках и использовать альтернативные источники энергии – природный газ и кислород. За счет этого была сокращена длительность плавки до 65 мин, в том числе под током до 47 мин, увеличена производительность до 960 тыс. т в год при снижении расхода электроэнергии до 410 кВт·ч/т (рис. 4).

В ходе исследований была выявлена зависимость качества вакуумной обработки стали от качества скачивания шлака. Улучшение скачивания шлака позволило обеспечить зеркало металла диаметром 0,5 – 1,0 м и достичь стабильного удаления газов до уровня

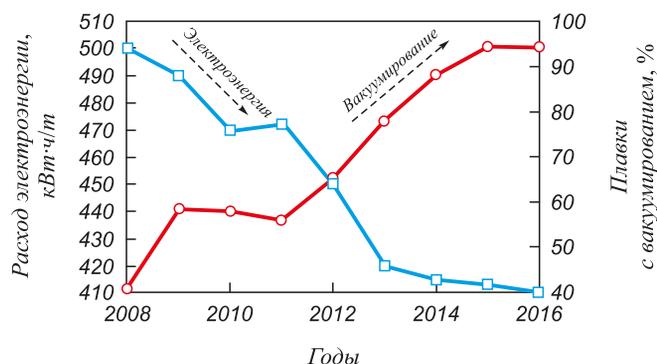


Рис. 4. Изменение удельного расхода электроэнергии при выплавке и доли разливки вакуумированной стали в результате реконструкции ЭСПЦ ВТЗ

Fig. 4. Change of specific electric power consumption for steel production and portion of vacuum treated heats resulted by MSP reconstruction at VTZ

$N_2 \leq 80$  ppm,  $H_2 \leq 2$  ppm. Для увеличения доли плавок, подвергаемых вакуумированию, реконструирован агрегат вакуум-кислородного рафинирования, в результате фактическое количество плавок, прошедших вакуумирование, увеличено до 94 %. Реконструкция МНЛЗ-1 и МНЛЗ-3 с установкой новых удлиненных кристаллизаторов, резонансных механизмов качания, ЭМП и т.д. увеличила производительность при минимизации поверхностных дефектов НЛЗ.

Современное оборудование, а так же новая технология позволили получить НЛЗ и трубы высокого качества. Обобщенные показатели качества НЛЗ по показателям целевая продукция и целевая продукция с первого предъявления достигли 99,6 и 96,1 % соответственно. Отбраковка труб по дефектам сталеплавильного происхождения была снижена с 3,5 до 0,4 %. Данные табл. 1 демонстрируют принципиальное улучшение основных показателей качества макроструктуры НЛЗ после реконструкции.

Для уменьшения загрязненности продуктами раскисления, ввиду интенсификации плавки внедрен контроль активности кислорода в металле перед выпуском с ограничением для низкоуглеродистых марок стали до 1000 ppm, а для остального сортамента – до

800 ppm. При выпуске стали из ДСП предусмотрена отдача карбида кремния, что дало ряд преимуществ. С целью обеспечения требований по чистоте металла в процессе внепечной обработки применен восстановительный глиноземсодержащий шлак, что вследствие большей ассимилирующей способности снизило содержание НВ и увеличило скорость десульфурации стали. Разработанная технология производства НЛЗ обеспечила достижение требуемых показателей производительности и качества:

- получение низкого содержания в готовом металле вредных примесей и газов, в том числе: серы не более 0,002 %, фосфора не более 0,010 %, азота не более 0,008 %, кислорода не более 0,0020 %, водорода не более 0,0002 %;
- рациональное комплексное легирование и микролегирование для обеспечения содержания элементов в узких пределах, в том числе: углерода 0,02 – 0,03 %, кремния, марганца, хрома 0,10 – 0,12 %, ванадия, ниобия, алюминия 0,010 %;
- формирование мелких включений предельно низкой бальности.

Освоение производства коррозионностойких марок стали на основе 13Cr выявило проблемы низкого качества поверхности (газовый пузырь) и макроструктуры НЛЗ, что определяло высокий процент отбраковки по внутренним дефектам трубы, неудовлетворительную разливаемость, трудности газокислородной резки (ГКР) и высокий уровень технологической обрезки, для устранения чего были предложены:

- специальные режимы вакуумирования и раскисления с присадкой специальной проволоки с ферротитановым наполнителем для связывания азота из теоретического расчета получения содержания титана 0,025 – 0,030 %;
- новый температурно-скоростной режим и интенсивность охлаждения без увеличения уровня брака по дефекту «кривизна»;
- специальный режим ЭМП металла в кристаллизаторе с противовращением, особая технология и режимы работы машин ГКР.

Новые технологии производства стали на основе 13Cr позволили увеличить производительность, расширить марочник, улучшить качество НЛЗ и освоить производство труб непосредственно из НЛЗ методом прессования. Ниже представлены объемы производства НЛЗ (т) из стали на основе 13 % Cr в ЭСПЦ ВТЗ в период 2011 – 2017 гг., за который в результате проведенных НИР средние показатели макроструктуры НЛЗ были заметно повышены:

Таблица 1

**Показатели качества макроструктуры НЛЗ до и после реконструкции**

Table 1. Parameters of continuously cast billet macrostructure before and after reconstruction

Показатель	ЦП	ОЛ	ЛПТ общ.	ЛПТ осев.	КТЗ
До реконструкции, балл	2,5	1,4	0,5	1,6	0,2
После реконструкции, балл	1,1	0,9	0	0,7	0

2011	2012	2013	2014
264,85	1573,55	1810,657	1437,06
2015	2016	2017	Всего
3897,3	2623,55	2316,1	13 923,09

### Трубопрокатное производство

Технические решения, заложенные в ТПА 159-426 ТПЦ-3 ВТЗ с непрерывным двухвалковым семиклетьевым станом для раскатки с удержанием длинной оправки, были на момент пуска несомненно прогрессивными. Однако эксплуатация и развитие технологий выявили ряд существенных недостатков:

- неравномерная структура заготовок в связи с неравномерностью кристаллизации квадратной заготовки, периодическое получение плен и лампасов по наружной поверхности задних концов стаканов при закате граней блюма;

- повышенный эксцентриситет задних концов стаканов с пресс-прошивного стана и, как следствие, значительная технологическая обрезь;

- большое количество операций и номенклатура технологического инструмента и, как следствие, большое время цикла, остывание заготовки.

Модернизация участка горячего проката, обеспечивающая переход на прямую прошивку в косовалковом стане, потребовала обновления систем управления, автоматизации и контроля, установки более мощных приводов на прошивной стан (элонгатор), замены его входной выходной стороны, установки системы для проведения горячих измерений прокатываемых труб и др. Новая схема производства труб позволила сократить количество операций, время цикла и энергозатраты. Соответственно были значительно увеличены объемы производства (табл. 2) и производительность труда. В частности, достигнуто сокращение времени цикла с 323 до 271 с, существенно повышена точность проката. Фактическое поле допуска по толщине стенки было сужено с 22,5 до 18 % на трубах с толщиной стенки свыше 25 мм.

Таблица 2

#### Прирост объемов проката труб в ТПЦ-3 ВТЗ после модернизации

Table 2. The increase of rolled pipes in pipe rolling shop No. 3 of VTZ after modernization

Год	Объем производства в месяц, т			Всего за год
	минимальный	максимальный	средний	
2009	14 757	34 801	22 615	271 379
2010	6734	34 138	23 572	282 866
2011	22 441	39 266	32 033	384 394
2012	31 940	48 356	39 881	478 570
2013	30 260	49 018	40 041	480 497
2014	44 704	52 147	49 647	595 759
2015	26 766	51 932	42 623	511 481
2016	32 980	50 867	40 789	489 471

### РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ И ОСВОЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ

Результаты разработки и внедрения современных технологий производства стали и высококачественных горячекатаных труб позволили сформулировать и решить задачи коренного изменения технологий производства бесшовных труб в ТМК. Переход на непрерывную разливку стали, прошедшей внепечную обработку в установках ковш–печь, был полностью завершён уже к 2007 г., а производство стали в мартеновских печах было окончательно остановлено в 2013 г. с пуском ДСП на ТАГМЕТ (рис. 5). Технологии производства труб на всех существующих ТПА и прессовых линиях были полностью адаптированы для использования НЛЗ, которая стала основным исходным материалом. Исключения составляют малые партии продукции специальной металлургии и заготовка малого диаметра 120 мм, непрерывная разливка которой закрытой струей нецелесообразна. Высококачественная НЛЗ стала основой эффективного производства труб на ТПА нового поколения с пятиклетевыми раскатными станами новой конструкции с трехвалковыми клетями типа Premium Quality Finishing (PQF) и Fine Quality Mill (FQM) на ТАГМЕТ и СТЗ. Новая сквозная технология стала основой неуклонного роста объемов производства, прерывавшегося только кризисными явлениями, перехода на новый уровень качества стали и труб в условиях массового производства и значительного снижения удельного негативного воздействия на окружающую среду. Производительность труда была повышена в сталеплавильном производстве более чем в 2,5 раза, а в трубопрокатном более чем в 2,9 раза.

Задача обеспечения основных потребителей высококачественными трубами и решение задач импортозамещения потребовала внедрения новых средств термического упрочнения, а также современных линий финишной отделки. Суммарные новые мощности по термической обработке для осуществления операций закалки и отпуска с возможностью достижения высокопрочных и хладостойких состояний достигли более 1 млн т в год. Одной из важнейшей финишных операций при изготовлении Oil Country Tubular Goods (OCTG) является нарезка резьбы. Тенденция последних лет – это развивающийся спрос на газогерметичные резьбовые соединения класса Премиум, использование которых эффективно для реализации технологий направленного и горизонтального бурения, разработки трудноизвлекаемых и нетрадиционных запасов углеводородов [21]. На протяжении ряда лет в ТМК разработана линейка безмуфтовых и муфтовых соединений с прочностью до 100 % от напряжения текучести тела трубы, которые успешно прошли испытания по международным стандартам в российских и зарубежных лабораториях. Результатом разработки и освоения производства высокотехнологичных хладостойких

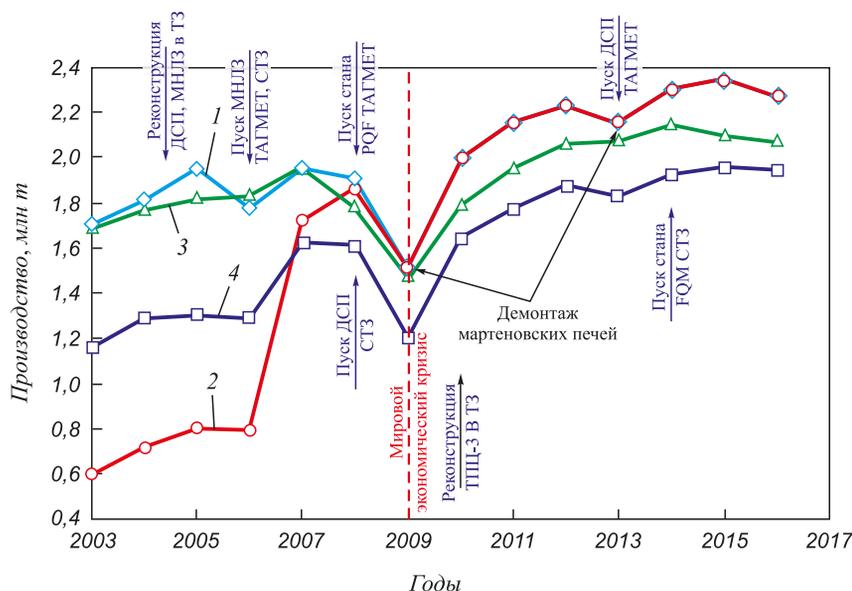


Рис. 5. Внедрение новой технологии производства стальных горячекатаных труб в Российском дивизионе группы ТМК: 1 – сталь; 2 – НЛЗ; 3 – трубы бесшовные, всего; 4 – трубы из стали ТМК

Fig. 5. Implementation of new technology for production of steel hot rolled pipes in Russian division of TMK group : 1 – steel; 2 – continuously cast billet; 3 – seamless tubes, total; 4 – tubes from TMK steel

и сероводородостойких OCTG с премиальными соединениями стало эффективное применение продукции в нефтяных и газовых компаниях России и за рубежом (табл. 3).

**Выводы**

В короткий исторический период за 10 – 15 лет произошли коренные изменения в технологии изготовления насосно-компрессорных и обсадных труб для добычи нефти и газа. Это заключалось в переходе к массовому производству высокопрочных, хладостойких и специальных труб из легированных и микролегированных марок стали. В условиях трубных заводов осуществлен окончательный переход к выплавке высококачественной

стали в электропечах, непрерывной разливке и массовому производству бесшовных труб на станях нового поколения непосредственно из непрерывнолитой заготовки. Новые марки стали, применение современных средств термообработки и новые конструкции резьбовых соединений позволили обеспечить уникально высокий комплекс свойств продукции, которая находит устойчивый спрос для реализации современных технологий добычи нефти и газа в России и за рубежом.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Люгай Д.В., Скоробогатов В.А. Концептуальные основы стратегии развития минерально-сырьевой базы газовой промышленности России и ПАО «Газпром» до 2050 г. // Научно-технический сборник Вести газовой науки. 2016. № 1 (25). С. 4 – 15.
2. Маркелов В.А., Черепанов В.В., Филиппов А.Г. и др. Обоснование стратегии освоения ачимовских отложений Уренгойского месторождения // Газовая промышленность. 2016. № 1 (733). С. 40 – 45.
3. Сулейманов Р.С., Маринин В.И. Развитие ресурсной базы ООО «Газпром добыча Уренгой» // Газовая промышленность. 2008. № 8. С. 10 – 13.
4. Люгай Д.В. Особенности освоения и проектирования разработки Чаяндинского НГКМ // Газовая промышленность. 2010. № 14. С. 56 – 58.
5. Штремель М.А. Разрушение. – В 2-х кн., кн. 2. Разрушение структур. – М.: ИД МИСиС, 2015. – 976 с.
6. Krauss G. Martensite in steel: strength and structure // Materials Science and Engineering: A. 15 Dec. 1999. Vol. 273–275. P. 40 – 57.
7. De Ardo A.J. Fundamental metallurgy of niobium in steel // International Symposium Niobium 2001. AIME-TMS. Orlando, FL. 2002. P. 427 – 500.
8. Усков Д.П., Пышминцев И.Ю., Мальцева А.Н. и др. Влияние легирования на свойства высокоотпущенных сталей, применяемых для производства обсадных труб // Вестник ЮУрГУ. Металлургия. 2017. Т. 17. № 2. С. 41 – 46.

Таблица 3

**Доля ТМК на рынке бесшовных труб OCTG**

Table 3. Share of TMK seamless tubes at OCTG market

Показатель	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
OCTG с соединениями класса Премиум							
Внутренний рынок	70	51	46	58	73	77	79
Мировой рынок	11	10	9	10	11	10	11
Внутренний рынок бесшовных OCTG, %							
ТМК	61	63	58	61	65	68	65
Импорт	24	19	26	23	9	10	10
Прочие	15	18	16	17	26	22	25

9. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
10. Lynch S.P. Hydrogen effects in Metals /A.W.Thompson, I.M. Bernstein eds. The Metallurgical Society, 1981. P. 863.
11. Fowler S. NACE MR0175. Does it work for you? // Proceedings of Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. CBMM-TMS. 2012. P. 27 – 34.
12. Elboujdiani M. Hydrogen – Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. Uhlig’s Corrosion Handbook. Revie R.W. ed. NY: Wiley, 2011. P. 183 – 194.
13. Ерехинский Б.А., Чернухин В.И., Арабей А.Б. и др. Разработка отечественных высокопрочных труб нефтяного сортамента, стойких в средах, содержащих сероводород // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2016. № 4. С. 40 – 46.
14. Mitsuo K., Takanori T., Ken S. High Cr stainless steel OCTG with strength and superior corrosion resistance// JFE Giho. 2005. No. 9. P. 7 – 12.
15. Gooch T.G. Heat treatment of welded 13 % Cr – 4 % Ni martensitic stainless steels for sour service // Supplement to the Welding Journal. July 1995. P. 213 – 223.
16. Soares R.B., Lins V.F.C. Corrosion resistance of rolled and rerolled super martensitic steel in media containing chlorides and hydrogen sulfide // Revista Materia. 2017. Vol. 22. No. 4.
17. Битюков С.М., Лаев К.А., Мушина О.В. и др. Повышение характеристик хладостойкости трубных сталей с 13 % Cr группы прочности 80 ksi // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2010. № 12 (1332). С. 58 – 62.
18. Клачков А.А. Комплексное развитие мощностей для производства труб нефтяного сортамента // Сталь. 2009. № 11. С. 59 – 62.
19. Клачков А.А., Красильников В.О., Лубе И.И. и др. Реконструкция сталеплавильного комплекса ОАО ТМК // Сталь. 2006. № 5. С. 95 – 98.
20. Клачков А.А. Модернизация производства высококачественных бесшовных труб из непрерывнолитой заготовки // Сталь. 2011. № 4. С. 42 – 43.
21. Емельянов А.В., Щербаков Б.Ю., Рекин С.А. и др. Современные технологии крепления горизонтальных скважин // Газовая промышленность. 2006. № 11. С. 76 – 78.

Поступила 27 декабря 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, PP. 866–875.

## MANUFACTURING TECHNOLOGIES OF STEEL SEAMLESS TUBES FOR PRODUCTION OF HARD-TO-RECOVER HYDROCARBONS

*A.G. Shiryaev<sup>1</sup>, S.G. Chetverikov<sup>2</sup>, S.G. Chikalov<sup>1</sup>, I.Yu. Pyshmintsev<sup>3</sup>, P.V. Krylov<sup>4</sup>*

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-866-875

### REFERENCES

- <sup>1</sup>JSC “TMK”, Moscow, Russia
  - <sup>2</sup>JSC “Volzhskii Pipe Plant” (VTZ), Volzhskii, Volgograd Region, Russia
  - <sup>3</sup>Russian Scientific Research Institute of the Pipe Industry, Chelyabinsk, Russia
  - <sup>4</sup>PJSC “Gazprom”, Moscow, Russia
- Abstract.** The review contains main directions in the development of modern steelmaking, hot rolling technologies and heat treatment aimed to follow increased requirements to seamless tubes for production of oil and gas under severe conditions. New targets of PJSC “Gazprom” in development of new resources have determined new technical requirements to pipes for low temperature application, resistant to hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion. Basic metal science approaches are given to develop new chemical compositions of high quality steels containing minimum of sulfur, phosphorous and solute gases. Corresponding heat treatment routes are determined for formation of martensitic microstructure in full wall section during quenching with subsequent high tempering for required combination of high strength and ductility. It was shown that optimal combination of high strength and toughness at 60 °C below zero can be achieved by alloying of chromium-molybdenum steel containing about 0.25 wt. % of carbon with strong carbon forming elements such as vanadium and niobium. Sustainability of these steels to stress sulfide cracking was achieved through grain refinement with microalloying by molybdenum in concentrations corresponding to strength grades that gives high hardenability and retards tempering of martensite. New compositions of corrosion resistant martensitic 13 % chromium steel were carried out that was resulted in required resistance to carbon dioxide environments with improved low temperature toughness and high strength. The authors present results of reconstruction of steel making and hot rolling production lines at JSC “Volzhskii Pipe Plant” providing the required quality of new products from continuously cast steel billets to finished tubes.
- Keywords:** strength, resistance to low temperatures, corrosion resistance, alloying, microalloying, continuously cast billets, hot rolling.
1. Lyugai D.V., Skorobogatov V.A. Conceptual basics of development strategy for mineral and raw material base of Russian gas industry and PJSC “Gazprom” till 2050. *Nauchno-tehnicheskii sbornik Vesti gazovoi nauki*. 2016, no. 1 (25), pp. 4–15. (In Russ.).
  2. Markelov V.A., Cherepanov V.V., Filippov A.G., Akhmedsafin S.K., Kalinkin A.V., Kobylkin D.N., Koryakin A.Yu., Neudakhin A.Yu., Skrylev S.A., Nesterenko A.N. Fundamentals of development strategy for Achimov deposits at Urengoy gas fields. *Gazovaya promyshlennost’*. 2016, no. 1 (733), pp. 40–45. (In Russ.).
  3. Suleimanov R.S., Marinin V.I. Development of resource base of “Gazprom dobycha Urengoy” LTD. *Gazovaya promyshlennost’*. 2008, no. 8, pp. 10–13. (In Russ.).
  4. Lyugai D.V. Features of development and design for Chayandinskii NGKM. *Gazovaya promyshlennost’*. 2010, no. 14, pp. 56–58. (In Russ.).
  5. Shtremel’ M.A. *Razrushenie: v 2 kn., kn.2. Razrushenie struktur* [Fracture: in 2 books, book 2. Fracture of microstructure]. Moscow: ID MISiS, 2015, 976 p. (In Russ.).
  6. Krauss G. Martensite in steel: strength and structure. *Materials Science and Engineering: A*. 15 Dec. 1999, vol. 273–275, pp. 40–57.
  7. De Ardo A.J. Fundamental metallurgy of niobium in steel. *International Symposium Niobium 2001*, AIME-TMS, Orlando, FL, 2002, pp. 427–500.
  8. Uskov D.P., Pyshmintsev I.Yu., Mal’tseva A.N. etc. Influence of alloying on properties of high strength steels in high tempered state applied for production of casing tubes. *Vestnik YuUrGU. “Metal-lurgiya”*. 2017, vol. 17, no. 2, pp. 41–46. (In Russ.).
  9. Steklov O.I. *Stoikost’ materialov i konstruktssii k korrozii pod napryazheniem* [Sustainability of materials and constructions to stress corrosion]. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 384 p. (In Russ.).
  10. Lynch S.P. *Hydrogen effects in Metals*. Thompson A.W., Bernstein I.M. eds. The Metallurgical Society, 1981, p. 863.
  11. Fowler S. NACE MR0175. Does it work for you? In: *Proceedings of Microalloyed Steels for Sour Service International Seminar. CBMM-TMS*, 2012, pp. 27–34.

12. Elboujdiani M. *Hydrogen – Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking*. Uhlig's Corrosion Handbook. Revie R.W. ed. NY: Wiley, 2011, pp. 183–194.
13. Erekhinskii B.A., Chernukhin V.I., Arabei A.B., Pyshmintsev I.Yu., Veselov I.N., Shiryaev A.G. Development of high strength tubes for special application in oil and gas industry resistant in environments containing hydrogen sulfide. *Transport i khranenie nefteproduktov i uglevodorodnogo syr'ya*. 2016, no. 4, pp. 40–46. (In Russ.).
14. Mitsuo K., Takanori T., Ken S. High Cr stainless steel OCTG with strength and superior corrosion resistance. *JFE Giho*. 2005, no. 9, pp. 7–12.
15. Gooch T.G. Heat treatment of welded 13 % Cr – 4 % Ni martensitic stainless steels for sour service. *Supplement to the Welding Journal*. July 1995, pp. 213–223.
16. Soares R.B., Lins V.F.C. Corrosion resistance of rolled and rerolled super martensitic steel in media containing chlorides and hydrogen sulfide. *Revista Materia*. 2017, vol. 22, no. 4.
17. Bityukov S.M., Laev K.A., Mushina O.V., Lefler M.N., Zhukova S.Yu., Kocheshkova E.V. Improvement of low temperature behavior of 80 ksi grade pipe steel with of 13 % Cr. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2010, no. 12 (1332), pp. 58–62. (In Russ.).
18. Klachkov A.A. Expanding capacity for the production of oil-industry pipe. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 11, pp. 1018–1020.
19. Klachkov A.A., Krasil'nikov V.O., Lube I.I., Zuev M.V., Mul'chin V.V. Reconstruction of steel casting shop of JSC TMK. *Stal'*. 2006, no. 5, pp. 95–98. (In Russ.).
20. Klachkov A.A. Modernizing the production of high-quality seamless pipe from continuous-cast blanks. *Steel in Translation*. 2011, vol. 41, no. 4, pp. 338–339.
21. Emel'yanov A.V., Shcherbakov B.Yu., Rekin S.A., Chernukhin V.I., Chernyshev Yu.D., Matveev A.B. Modern technologies of horizontal well casing. *Gazovaya promyshlennost'*. 2006, no. 11, pp. 76–78. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**A.G. Shiryaev**, General Director

**S.G. Chetverikov**, Managing Director

**S.G. Chikalov**, Deputy General Director of Technical Sales and Innovation

**I.Yu. Pyshmintsev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, General Director  
(PyshmintsevIU2@tmk-group.com)

**P.V. Krylov**, Head of the Department

Received December 27, 2017

УДК 669.187.012.7+621.771.014

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ РЕЛЬСОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАЛИ НА КАЧЕСТВО РЕЛЬСОВОЙ ПРОДУКЦИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА \*

**Уманский А.А.**, к.т.н., доцент кафедры металлургии черных металлов,  
директор Центра коллективного пользования «Материаловедение» (umanski@bk.ru)  
**Думова Л.В.**, магистрант кафедры металлургии черных металлов (doumova@bk.ru)

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

**Аннотация.** Проведенный анализ литературных и производственных данных показал, что, несмотря на существенное повышение качества отечественной рельсовой продукции, достигнутое в последнее десятилетие за счет коренного технического перевооружения рельсовых производств, имеет место проблема повышенной отбраковки рельсов по дефектам поверхности. На основании исследований влияния химического состава рельсовой электростали на качество готовых рельсов производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК» установлено значимое влияние повышения содержания меди в интервале 0,07 – 0,15 % и серы в диапазоне 0,006 – 0,011 % в стали Э76ХФ на увеличение отбраковки рельсов по поверхностным дефектам. Раскрыт механизм влияния концентрации указанных элементов в рельсовой стали на качество готовых рельсов. Показано определяющее влияние соотношения чугуна и лома в металлошихте на содержание меди и серы в рельсовой стали – повышение доли чугуна в металлошихте в пределах от 20 до 50 % способствует снижению концентрации меди и повышению содержания серы. С целью обоснования оптимального состава металлошихты для выплавки рельсовой электростали с учетом взаимосвязи качества рельсовой продукции и технико-экономических показателей ее производства проведено исследование влияния соотношения чугуна (в жидком и твердом состояниях) и лома в металлозавалке на основные показатели работы электропечей. В результате установлено, что при увеличении доли как жидкого, так и твердого чугуна в металлозавалке происходит линейное снижение удельного расхода электроэнергии, повышение удельного расхода кислорода по параболическому закону и линейное снижение содержания марганца на выпуске из печи. Полученные зависимости длительности плавки от соотношения компонентов шихты в металлозавалке свидетельствуют о наличии выраженного минимума, находящегося при использовании жидкого чугуна в интервале 35 – 40 %, а при использовании твердого чугуна – в интервале 30 – 35 %. На основании полученных уравнений регрессии построена статистическая модель влияния состава металлошихты на технико-экономические показатели работы электросталеплавильного цеха при выплавке рельсовой стали, в которой в качестве параметров оптимизации выступают суммарные затраты по статьям себестоимости, зависящим от состава металлошихты, и производительность цеха по годным непрерывнолитым заготовкам. Применение полученной модели позволяет выработать обоснованные рекомендации по оптимальной доле чугуна в металлозавалке для текущего уровня цен на используемые при электроплавке материалы и энергоносители с учетом изменения производительности цеха.

**Ключевые слова:** рельсовая электросталь, железнодорожные рельсы, поверхностные дефекты, металлошихта, примеси цветных металлов, сульфиды, технико-экономические показатели.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-876-883

В настоящее время Россия занимает третье место в мире по протяженности железных дорог, что обусловлено географическими особенностями государства и традиционно сложившейся транспортной инфраструктурой. Обеспечение отечественного путевого хозяйства высококачественными рельсами собственного производства является одной из основных задач в рамках реализации концепции импортозамещения.

Проведенная в последнее десятилетие коренная реконструкция рельсового производства в России позволила существенно повысить качество отечественной рельсовой продукции, однако при этом отмечают-

ся существенные проблемы, связанные, в частности, с высоким уровнем отбраковки рельсов по дефектам поверхности [1, 2]. Имеющийся опыт совершенствования режимов прокатки железнодорожных рельсов в условиях как отечественных [3 – 10], так и зарубежных [11 – 14] современных универсальных рельсопрокатных станов свидетельствует о возможности снижения остроты указанной проблемы. Однако сложность процессов формирования качества рельсовой продукции обуславливает необходимость учета влияния параметров не только прокатного, но и сталеплавильного переделов.

Обеспечение конкурентоспособности отечественных железнодорожных рельсов на российском и зарубежном рынках напрямую определяется себестоимостью их производства, что приводит к необходимости

\* Работа выполнена в СибГИУ в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.6365.2017/8.9.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение» СибГИУ.

учитывать взаимосвязь повышения качественных показателей рельсов с изменением уровня производственных затрат. Таким образом, выбранное направление исследований по анализу комплексного влияния технологических параметров производства рельсовой электростали на ее качественные показатели и величину производственных затрат является актуальным.

Исследования влияния параметров производства рельсовой стали на качество железнодорожных рельсов проводили методом пассивного эксперимента с использованием множественного регрессионного анализа случайного массива плавок текущего производства электросталеплавильного цеха АО «ЕВРАЗ ЗСМК».

В качестве объекта исследований выбрали 100 плавок стали Э76ХФ, произведенные в 2016 г. в электросталеплавильном цехе АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Технология производства рассматриваемых плавок включала в себя выплавку в дуговой сталеплавильной печи с последующей внепечной обработкой на двух установках ковш-печь и вакууматоре, а также разливку на блюмовой МНЛЗ на заготовки сечением 300×360 мм. Полученные заготовки доставлялись в рельсобалочный цех, где проводился их нагрев, прокатка и термическая обработка с получением готовых рельсов типа Р65.

Анализировали влияние концентрации следующих химических элементов в готовой стали Э76ХФ на отбраковку готовых рельсов по дефектам поверхности: углерод, кремний, марганец, хром, фосфор, сера, никель, медь, алюминий, титан, ванадий, азот. Диапазон изменения содержания перечисленных элементов на анализируемой выборке плавок в сопоставлении с требованиями ГОСТ Р 51685 – 2013 представлен в таблице.

По полученным данным в представленном диапазоне изменения концентраций элементов значимое влия-

ние на отбраковку рельсов по дефектам поверхности оказывает содержание меди и серы в готовой стали.

Полученное в результате проведенного анализа уравнение регрессии в натуральном масштабе имеет следующий вид:

$$Y = -4,73 + 28,91[Cu] + 386,09[S], \quad (1)$$

где  $Y$  – отбраковка рельсов по дефектам поверхности, %;  $[Cu]$  и  $[S]$  – содержание меди и серы в готовой стали соответственно, %.

Повышение концентрации меди с 0,07 до 0,15 % способствует увеличению отбраковки рельсов по поверхностным дефектам (рис. 1, а). Механизм отрицательного влияния меди на качество рельсов заключается в следующем: при кристаллизации медь, как и ряд других примесей цветных металлов, имеет свойство концентрироваться в межзеренном пространстве. Ситуация усугубляется склонностью меди к диффузии, что приводит к значительному увеличению ее концентрации в приповерхностных слоях «выпотевание меди» [15 – 17]. Поскольку температура плавления меди (1083 °С) ниже температуры начала прокатки рельсов, то находящаяся в жидком состоянии медь распространяется в межзеренных границах, ослабляет связь между зернами и охрупчивает металл. В результате возникает так называемая «поверхностная красноломкость», приводящая к образованию поверхностных дефектов при прокатке.

Увеличение содержания серы в готовой стали с 0,006 до 0,011 % приводит к повышению брака по дефектам поверхности (рис. 1, б). Механизм отрицательного влияния серы на качество стальных изделий обусловлен ее практически неограниченной растворимостью в жидкой стали и очень малой растворимостью в твер-

#### Диапазон концентрации химических элементов в стали Э76ХФ

#### The range of concentration of chemical elements in E76KhF steel

Элемент	Диапазон изменения содержания элемента в стали, %	Требования ГОСТ Р 51685 – 2013 по содержанию элемента в стали
C	0,750 – 0,792	0,71 – 0,82
Si	0,536 – 0,588	0,25 – 0,60
Mn	0,773 – 1,160	0,75 – 1,25
Cr	0,370 – 0,409	0,20 – 0,80
P	0,007 – 0,019	≤ 0,020
S	0,006 – 0,011	≤ 0,020
Ni	0,042 – 0,082	≤ 0,150
Cu	0,072 – 0,150	≤ 0,200
Al	0,003 – 0,004	≤ 0,004
Ti	0,003 – 0,004	≤ 0,010
V	0,038 – 0,042	0,03 – 0,15
N	0,006 – 0,008	–

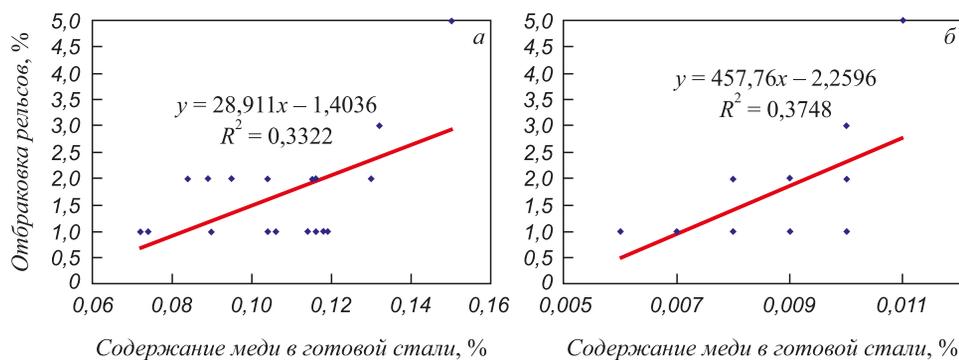


Рис. 1. Зависимость отбраковки рельсов по дефектам поверхности от содержания меди (а) и серы (б) в стали Э76ХФ

Fig. 1. Dependence of rails rejection caused by surface defects on copper (a) and sulfur (b) content in E76KhF steel

дом состоянии [18, 19]. Для малых концентраций серы, предельная растворимость серы в железе при температуре 1365 °С составляет 0,05 %, а при 1000 °С – 0,013 %. В  $\alpha$ -железе растворимость серы ничтожна. Вследствие понижения растворимости во время кристаллизации стали и ее охлаждения сера выделяется из раствора в виде включений сульфидов FeS или оксисульфидов FeS – FeO. При этом превышение концентрации серы в областях по границам дендритов над среднеплавочным значением может достигать значительных величин – по данным работы [20] до 2000 раз.

При температурах прокатки (850 – 1200 °С) сера в стали вызывает понижение технологической пластичности, называемое «красноломкостью» (потеря пластичности при температуре красного каления). Красноломкость проявляется в образовании рванин и трещин в процессе прокатки, причиной ее возникновения является оплавление оксисульфидов и сульфидов по границам зерен, вызывающее разрушение металла. В соответствии с диаграммой Fe–S этот факт может иметь место при содержании серы в стали более 0,01 %, т. е. тогда, когда оно выше предела растворимости в  $\gamma$ -железе.

Степень влияния серы на свойства стали зависит от характера сульфидных включений и их расположения в металле, что определяется воздействием некоторых сульфидообразующих элементов, вводимых в сталь для раскисления [21]. При раскислении стали марганцем и кремнием без алюминия или с небольшим (до 0,006 %) его количеством образуются сульфиды и преимущественно оксисульфиды в виде обособленных, беспорядочно разбросанных обычно крупных глобул (I тип включений). При более полном раскислении алюминием сульфидные включения выпадают в виде цепочек мелких глобул или пленок (II тип включений). Критическое содержание алюминия, при котором образуются включения второго типа, составляет примерно 0,005 – 0,020 % в средне- и высокоуглеродистой стали. Дальнейшее увеличение количества вводимого в сталь алюминия приводит к образованию включений III типа, относительно крупных, обычно неправильной формы, беспорядочно расположенных в металле. Эти

включения состоят из сульфидов алюминия, марганца и железа.

Наиболее вредное влияние на механические свойства стали и склонность к красноломкости сера оказывает при образовании включений II типа. Влияние это меньше при образовании включений III типа и еще меньше при образовании включений I типа. Особое влияние на склонность к возникновению красноломкости оказывает марганец. В стали, не содержащей марганца, красноломкость возникает при очень малой концентрации серы, критическая величина которой зависит от состава металла и условий деформации.

Исходя из химического состава анализируемой стали (содержание алюминия 0,003 – 0,004 %), основную долю составляют включения I типа, т. е. оксисульфиды. Однако проведенные металлографические исследования показали наличие в готовых рельсах также и включений II типа (рис. 2), являющихся наиболее опасными с точки зрения образования поверхностных дефектов.

Анализ зависимостей содержания меди и серы в рельсовой стали от технологических параметров про-



Рис. 2. Сульфиды марганца в непрерывнолитой заготовке рельсовой стали Э76ХФ производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК»

Fig. 2. Manganese sulphides in continuous cast billet of E76KhF rail steel produced by JSC “EVRAZ ZSMK”

изводства в ЭСПЦ АО «ЕВРАЗ ЗСМК» показал, что концентрация указанных элементов в готовой стали напрямую определяется соотношением чугуна и лома в металлозавалке. Повышение доли чугуна в металлозавалке в пределах от 22 до 50 % способствует снижению концентрации меди (рис. 3, *а*) и повышению содержания серы (рис. 3, *б*).

Влияние состава металлозавалки на содержание указанных элементов в стали определяется различием химического состава металлолома и чугуна. Так чугун содержит незначительные концентрации примесей цветных металлов, в том числе меди. Соответственно медь практически полностью вносится в сталь исходным металлическим ломом. В отличие от меди, сера имеет повышенную концентрацию в чугуне по сравнению с металлическим ломом – содержание серы в используемом для выплавки стали в ЭСПЦ чугуне составляет до 0,04 – 0,05 %.

Следует отметить, что предпосылкой внедрения в 2000 г. в электросталеплавильном цехе рассматриваемого предприятия технологии выплавки рельсовой стали с замещением части лома чугуном явилась именно необходимость снижения концентрации меди в стали рельсовых марок [22 – 24]. Действующим на тот момент стандартом ГОСТ Р 51685 – 2000 допустимое содержание меди регламентировалось в пределах не более 0,20 % (в соответствии с действующим в настоящее время ГОСТ Р 51685 – 2000 требования по допустимому содержанию меди не изменились). Отличительной особенностью меди является тот факт, что она практически не удаляется в процессе производства стали, что обусловлено ее низким химическим сродством к кислороду.

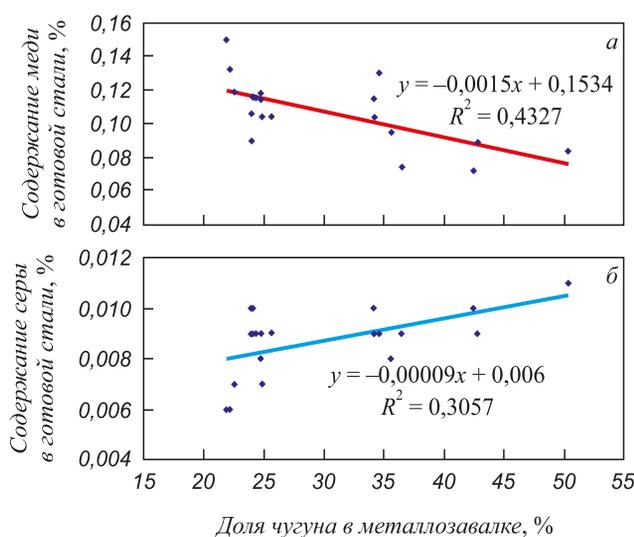


Рис. 3. Зависимость содержания меди (*а*) и серы (*б*) в рельсовой стали от доли чугуна в металлошихте для выплавки в дуговой электропечи

Fig. 3. Dependence of copper (*a*) and sulfur (*b*) content in rail steel on proportion of iron in metal charge for electric arc furnace smelting

Замещение части металлолома чугуном является одним из наиболее эффективных методов снижения содержания меди в готовой стали. Однако полученные данные свидетельствуют, что повышение доли чугуна в металлозавалке имеет не только положительные стороны. В частности, отмечается повышение содержания серы в готовой стали. Следует отметить, что в отличие от меди, содержание серы в рельсовой стали может быть существенно снижено за счет совершенствования технологических параметров выплавки и, в особенности, внепечной обработки металла в сталеразливочном ковше. Более значимым при оптимизации соотношения составляющих металлической шихты электроплавки рельсовой стали является изменение технико-экономических показателей производств. В частности, влияние на себестоимость рельсовой стали связано с различием цены чугуна и металлического лома, изменением расхода энерго- и теплоносителей, сырья и материалов при изменении состава металлошихты. С учетом непостоянства цен на составляющие металлошихты, добавочные материалы, электроэнергию и кислород, очевидно будет меняться и оптимальное соотношение чугуна и лома в металлозавалке.

Характер влияния состава металлической шихты на производительность электропечей также является неоднозначным, что связано с разнонаправленным изменением продолжительности различных периодов плавки, формирующих ее полный цикл [25 – 27]. Таким образом, для получения количественных зависимостей, адекватно отображающих реальную ситуацию, необходимым условием является статистическая обработка массива данных для конкретного агрегата за период времени со стабильной технологией производства.

Такой подход реализован при исследовании влияния состава металлошихты на технико-экономические показатели работы электросталеплавильного цеха АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Проведено статистическое исследование влияния соотношения лома и чугуна в металлозавалке на технико-экономические показатели производства рельсовой стали в периоды, характеризующиеся следующей технологической схемой производства:

- выплавка в дуговой сталеплавильной печи с использованием 30 – 60 % жидкого чугуна с последующей внепечной обработкой стали на установке ковш-печь и разливкой на МНЛЗ в заготовки сечением 300×330 мм (2007 г.);

- выплавка в дуговой сталеплавильной печи с использованием 20 – 50 % твердого (чешковатого) чугуна, последовательная внепечная обработка на двух установках ковш-печь и вакууматоре, а также разливка на реконструированной МНЛЗ в заготовки сечением 300×360 мм (2016 г.).

Исследовали влияние состава металлозавалки на следующие показатели работы электропечей при выплавке рельсовой стали: удельный расход электроэнергии, кислорода, извести, содержание марганца

и кремния на выпуске из печи (характеризует расход ферросплавов), безвозвратные потери (угар) металла, длительность плавки.

В качестве базы для исследования использовали массив из 1000 плавок рельсовой стали Э76Ф (2007 г.) и Э76ХФ (2016 г.). Выбор указанных марок обусловлен их наибольшей долей в сортаменте рассматриваемого цеха.

В результате проведенного анализа установлено значимое влияние состава металлошихты на следующие параметры: удельный расход электроэнергии и кислорода, содержание марганца на выпуске из печи и длительность плавки.

По полученным данным при увеличении доли как жидкого, так и твердого чугуна в металлозавалке удельный расход электроэнергии линейно уменьшается (рис. 4, а). При этом изменение расхода жидкого чугуна несколько больше сказывается на расходе электроэнергии по сравнению с твердым чугуном. Такое различие связано с повышенным теплосодержанием жидкого чугуна, что обуславливает сокращение периода плавления. Более низкая температура плавления твердого чугуна по сравнению с металлическим ломом также приводит к уменьшению длительности плавления, которое не столь значительно, как в случае применения жидкого чугуна.

Удельный расход кислорода при повышении доли чугуна в металлозавалке возрастает по параболическому закону (рис. 4, б) независимо от агрегатного состояния используемого чугуна. Увеличенный расход кислорода обусловлен необходимостью окисления дополнительного вносимого чугуном углерода, а параболический характер полученной зависимости свидетельствует об увеличении интенсивности продувки кислородом для снижения продолжительности окислительного периода и плавки в целом.

Полученные результаты свидетельствуют о снижении содержания марганца на выпуске из печи при повышении расхода чугуна на плавку (рис. 4, в), что объясняется пониженным содержанием марганца в чугуне относительно лома и повышенным окислением его за счет увеличения продолжительности и интенсивности продувки кислородом.

Зависимость длительности плавки от соотношения компонентов шихты в металлозавалке свидетельствует о наличии выраженного минимума на рассматриваемом интервале изменения расхода чугуна (рис. 4, г). При этом указанный минимум при использовании жидкого чугуна находится в интервале 35 – 40 %, а при использовании твердого чугуна – 30 – 35 %. Такой характер зависимости очевидно обусловлен разнонаправленным влиянием увеличения расхода чугуна на продолжительность периодов (период плавления, окислительный период, количество подвалок металлолома) плавки и нелинейным изменением продолжительности самих периодов. Так, при увеличении расхода чугуна про-

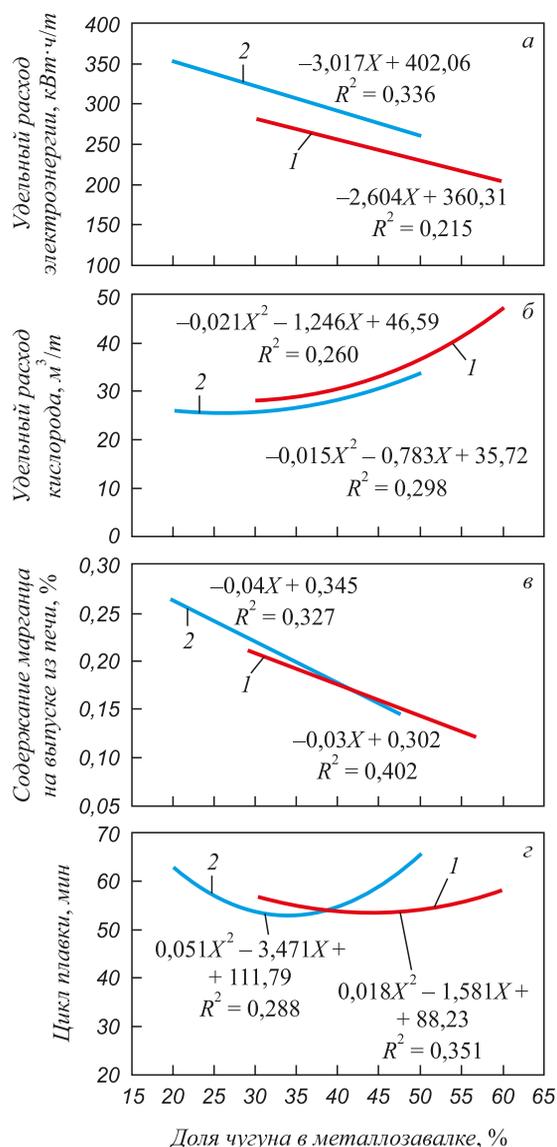


Рис. 4. Влияние доли чугуна в металлошихте на показатели удельного расхода электроэнергии (а), удельного расхода кислорода (б), содержания марганца на выпуске из печи (в) и производительности (г) производства рельсовой стали в дуговой электропечи: жидкий (1) и твердый (2) чугун

Fig. 4. Effect of iron share in metal charge on indicators of specific energy consumption (a); specific consumption of oxygen (б); manganese content at furnace outlet (в) and productivity (г) of rail steel production in electric arc furnace: liquid (1) and solid (2) cast iron

исходит снижение продолжительности периода плавления при одновременном увеличении длительности окислительного периода. При этом, как показано выше, увеличение расхода жидкого чугуна оказывает более сильное влияние на ускорение расплавления шихты по сравнению с твердым чугуном. Также повышение расхода чугуна приводит к снижению или полному отказу от подвалок металлолома, что естественно уменьшает продолжительность плавки.

На основании полученных зависимостей построена статистическая модель влияния состава металлошихты

на технико-экономические показатели работы ЭСПЦ при выплавке рельсовой стали. В качестве параметров оптимизации выбрали суммарные затраты по статьям себестоимости, зависящим от состава металлошихты, и производительность цеха по годным непрерывнолитым заготовкам.

В качестве формирующих суммарные затраты по зависящим от состава металлошихты статьям себестоимости компонентов выступили затраты на шихтовые материалы (чугун и лом), электроэнергию, кислород, ферросплавы:

$$Z_{\text{сум}} = (P_{\text{чуг}} \cdot \Pi_{\text{чуг}} + P_{\text{лом}} \cdot \Pi_{\text{лом}} + P_{\text{эл.эн}} \cdot \Pi_{\text{эл.эн}} + P_{\text{кисл}} \cdot \Pi_{\text{кисл}} + P_{\text{фер}} \cdot \Pi_{\text{фер}}), \quad (2)$$

где  $P_{\text{чуг}}$ ,  $P_{\text{лом}}$ ,  $P_{\text{эл.эн}}$ ,  $P_{\text{кисл}}$  и  $P_{\text{фер}}$  – удельные расходы чугуна, лома, электроэнергии, кислорода и ферросплавов соответственно;  $\Pi_{\text{чуг}}$ ,  $\Pi_{\text{лом}}$ ,  $\Pi_{\text{эл.эн}}$ ,  $\Pi_{\text{кисл}}$  и  $\Pi_{\text{фер}}$  – цена чугуна, лома, электроэнергии, кислорода и ферросплавов соответственно.

Расход марганецсодержащих ферросплавов обратно пропорционален содержанию марганца на выпуске из печи. С учетом содержания марганца в ферросплаве и его угаром удельный расход ферросплавов определится по следующей формуле:

$$P_{\text{фер}} = \frac{10(C_{\text{гот}} - C_{\text{вып}})}{C_{\text{ф}}(100 - Y)}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{гот}}$ ,  $C_{\text{вып}}$  и  $C_{\text{ф}}$  – содержание марганца в готовой стали, на выпуске из печи и в ферросплаве соответственно, %;  $Y$  – угар марганца, %.

Производительность цеха определяли по формуле

$$\Pi_{\text{заг}} = \frac{1440M}{100T} ВФ, \quad (4)$$

где  $M$  – масса металлозавалки, т;  $T$  – цикл плавки, мин;  $В$  – выход годного, %;  $Ф$  – фонд времени работы цеха, сут/год.

Модель реализована в программе Excel и работает следующим образом. Для ввода исходных данных используется стандартное «окно», в качестве изменяющихся данных в котором выступают цены на чугун, металлический лом, электроэнергию, кислород и марганецсодержащие ферросплавы, а также такие параметры, как средняя масса металлозавалки, выход годного, фактическое время работы цеха, среднее содержание марганца в ферросплавах, угар марганца при раскислении и легировании.

После ввода исходных данных программа рассчитывает прогнозные значения расходов электроэнергии, кислорода, содержания марганца на выпуске из печи и длительности плавки по уравнениям регрессии, изображенным на рис. 4. Затем производится расчет прогнозируемой величины суммарных затрат по статьям,

зависящим от соотношения чугуна и лома в металлозавалке и прогнозируемой производительности цеха. Полученные данные выводятся на экран в виде графиков. На рис. 5, а в качестве примера представлены графики изменения затрат по статьям, зависящим от доли чугуна в металлозавалке при различном соотношении цен на чугун и металлолом. На рис. 5, б приведен график изменения прогнозируемой производительности цеха при варьировании доли чугуна в металлозавалке.

Использование разработанной модели позволяет выработать обоснованные рекомендации по оптимизации доли чугуна в металлозавалке для текущего уровня цен на используемые при электроплавке материалы и энергоносители с учетом изменения производительности цеха.

**Выводы.** Проведенными в условиях рельсового производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК» исследованиями установлено значимое влияние повышения содержания меди и серы в электростали Э76ХФ (в диапазоне, не выходящим за пределы допустимых концентраций согласно требований ГОСТ) на увеличение отбраковки рельсов по поверхностным дефектам. Раскрыт механизм влияния указанных элементов на качество рельсов, обоснована зависимость содержания меди и серы в рельсовой электростали от соотношения основных компонентов металлошихты. С целью учета взаимосвязи качества рельсовой продукции и технико-экономических показателей ее производства разработана статистическая модель влияния состава металлошихты на производственные затраты и производительность

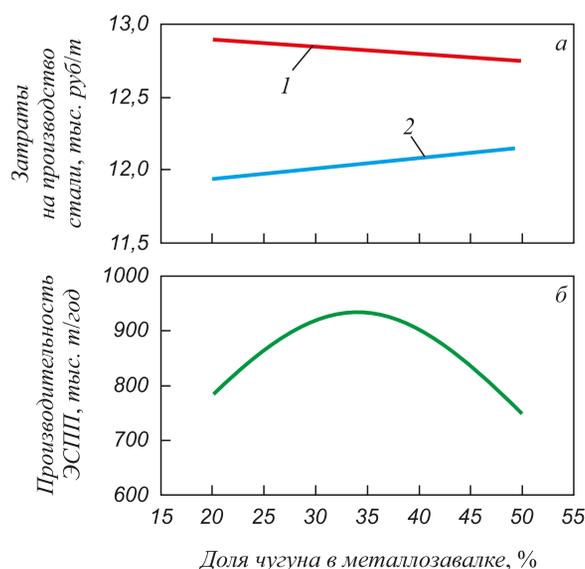


Рис. 5. Характер изменения затрат на производство рельсовой стали (а) и производительности дуговой электропечи (б) в зависимости от доли чугуна в исходной металлошихте:

$$1 - \Pi_{\text{чуг}} = \Pi_{\text{лом}}; 2 - \Pi_{\text{чуг}} = 1,1 \Pi_{\text{лом}}$$

Fig. 5. Nature of changes in cost of rail steel production (a) and performance of electric arc furnace (б) depending on share of iron in initial metal charge:

$$1 - \Pi_{\text{чуг}} = \Pi_{\text{лом}}; 2 - \Pi_{\text{чуг}} = 1.1 \Pi_{\text{лом}}$$

электросталеплавильного цеха, использование которой является базой для обоснованного выбора оптимальной доли чугуна в металлозавалке на конкретный временной период.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Golovatenko A.V., Umansky A.A., Dorofeev V.V. Analysis of the main trends in the development of rail production in Russia and abroad // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 012002.
- Головатенко А.В., Волков К.В., Александров И.В. и др. Ввод в эксплуатацию универсального рельсобалочного стана и освоение технологии производства рельсов на современном оборудовании в рельсобалочном цехе ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2014. № 6(1374). С. 32 – 38.
- Shilov V.A., Shvarts D.L., Litvinov R.A. Shaping of metal when rolling rails in universal grooves // Steel in Translation. 2008. Vol. 38. No. 3. P. 214 – 216.
- Уманский А.А., Головатенко А.В., Кадыков В.Н. Совершенствование режимов прокатки железнодорожных рельсов в обжимных клетях универсального рельсобалочного стана // Черные металлы. 2016. № 11. С. 16 – 21.
- Shvarts D.L. Rolling of rail profiles in a universal groove. Part 1 // Steel in Translation. 2015. Vol. 45. No. 6. P. 430 – 435.
- Shvarts D.L. Rolling of rail profiles in a universal groove. Part 2 // Steel in Translation. 2015. Vol. 45. No. 7. P. 499 – 502.
- Golovatenko A.V., Umansky A.A., Kadykov V.N. Improvement of rolling modes of long length rails on the universal rail and structural steel mill “EVRAZ ZSMK” // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 012028.
- Shilov V.A., Shvarts D.L., Skosar’ E.O. Aspects of the rolling of long rails on a universal rail-beam mill // Metallurgist. 2016. Vol. 60. No. 3. P. 260 – 266.
- Головатенко А.В., Волков К.В., Дорофеев В.В. и др. Развитие технологии прокатки и процессов калибровки железнодорожных рельсов // Производство проката. 2014. № 2. С. 25 – 39.
- Дорофеев В.В., Уманский А.А., Головатенко А.В. и др. Анализ и разработка калибровки прокатных валков для производства асимметричных рельсовых профилей в условиях универсального рельсобалочного стана // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 12. С. 941 – 947.
- Svejkovsky U. Newest technologies for economical sections production // AISE Steel Technology. 2002. No. 2. P. 33 – 39.
- Frank E. Former. Steel dynamics commissions its new structural and rail division // AISE Steel Technology. 2002. No. 11– 12. P. 27 – 35.
- Chen R., Wang P., Wei X. Track-bridge longitudinal interaction of continuous welded rails on arch bridge // Mathematical Problems in Engineering. 2013. Available at URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/494137> (Дата обращения 15.02.2018 г.).
- Kozan E., Burdett R. A railway capacity determination model and rail access charging methodologies // Transportation Planning and Technology. 2005. Vol. 28. No. 1. P. 27 – 45.
- Chang Y.A. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Copper-Metal Systems: Monograph. – New York: INCRA, 1979. – 220 p.
- Медь в черных металлах: Сб. статей / Под ред. И. Ле Мэя, Л.М.-Д. Шетки; пер. с англ. И.Д. Марчуковой, А.Н. Штейнберга; под ред. О.А. Банных. – М.: Металлургия, 1988. – 310 с.
- Гинцбург Я.С., Андрацкий К.К. Прокатка качественной стали. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1953. – 464 с.
- Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
- Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 467 с.
- Suzuki H. Hot ductility in steels in the temperature range between 900 and 600 degree C - related to the transverse facial cracks in the continuously cast slabs // Tetsu to Hagane. J.I.S.I. Japan. 1981. Vol. 67. No. 8. P. 1180 – 1189.
- Губенко С.И. Трансформация неметаллических включений. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
- Katunin A.I., Godik L.A., Obsharov M.V. etc. Use of liquid pig iron in electric-arc furnaces // Metallurgist. 2000. Vol. 46. No. 6. P. 299 – 301.
- Katunin A.I., Godik L.A., Kozyrev N.A. etc. Smelting rail steel in arc furnaces using liquid iron // Steel in Translation. 2001. Vol. 31. No. 1. P. 19 – 21.
- Годик Л.А., Козырев Н.А., Данилов А.П. и др. Использование жидкого чугуна при выплавке стали в дуговых электропечах // Электрометаллургия. 2002. № 1. С. 9 – 14.
- Липухин Ю.В., Молчанов О.Е., Балдаев Б.Я. Опыт выплавки стали в 100-т дуговых электропечах с использованием в шихте жидкого чугуна // Сталь. 1997. № 7. С. 26 – 27.
- Katunin A.I., Kozyrev N.A., Obsharov M.V. etc. Economic aspects of the use of liquid pig iron in electric steelmaking // Metallurgist. 2000. Vol. 44. No. 11 – 12. P. 560 – 562.
- Godik L.A., Kozyrev N.A., Shabanov P.A. etc. Smelting steel in electrofurnaces with increased hot-metal consumption // Steel in Translation. 2009. Vol. 39. No. 5. P. 412 – 415.

Поступила 15 марта 2018 г.

## INTEGRATED INFLUENCE OF MELTING PARAMETERS OF RAIL STEEL ON RAIL PRODUCTS QUALITY AND TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF THE PRODUCTION

A.A. Umanskii, L.V. Dumova

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

**Abstract.** Analysis of literature and production data has shown that despite the significant improvement in quality of domestic rail products, achieved in the last decade due to fundamental technical re-equipment of rail production, there is a problem of increased rejection of rails for surface defects. Based on studies of influence of rail steel chemical composition on quality of rails produced by «EVRAZ ZSMK», there was established a significant effect of increasing copper content in the

range of 0.07 – 0.15 % and of sulfur – in the range of 0.006 – 0.011 % in E76KhF steel to increase rejection caused by rail surface defects. Mechanism of the influence of these elements concentration in rail steel on finished rails quality was revealed. Decisive influence of ratio of pig iron and scrap in metal charge on copper and sulfur content in rail steel was evidenced – higher rate of cast iron in metal charge within 20 – 50 % contributes to decrease of copper concentration and increase of sulfur content. To justify optimal composition of the charge for rail steel melting in regard to rail products quality and technical and economic indicators of production, study of the effect of cast iron (liquid and solid) to scrap ratio in metal charge on basic parameters of furnaces’ operation was conducted. As a result, it was found that

with an increase in share of both liquid and solid iron in metal charge, there are linear decrease in specific electricity consumption, increase in specific oxygen consumption according to parabolic law and a linear decrease in manganese content in furnace output. The obtained dependences of melting duration on ratio of charge components in metal charge indicates presence of prominent minimum, when using liquid iron in the range of 35 – 40 %, and when using solid iron – in the range of 30 – 35 %. Based on the regression equations, statistical model was constructed for the influence of metal charge composition on technical and economic performance of the melt charge in rail steel smelting, in which optimization parameters are: total cost, depending on the metal stock composition and performance of the shop for suitable billets produced by continuous casting. Application of the obtained model allows to develop reasonable recommendations on the optimal proportion of iron in the metal for current level of prices for materials and energy used in electric smelting, taking into account changes in the shop productivity.

**Keywords:** rail steel, railway rails, surface defects, metal charge, impurities of non-ferrous metals, sulfides, technical and economic indicators.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-876-883

## REFERENCES

- Golovatenko A.V., Umansky A.A., Dorofeev V.V. Analysis of the main trends in the development of rail production in Russia and abroad. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 012002.
- Golovatenko A.V., Volkov K.V., Aleksandrov I.V., Kuznetsov E.P., Dorofeev V.V., Sapelkin O.I. Commissioning of the universal rail mill and development of technology of rails production on modern equipment in the rail workshop of EVRAZ ZSMK. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2014, no. 6(1374), pp. 32–38. (In Russ.).
- Shilov V.A., Shvarts D.L., Litvinov R.A. Shaping of metal when rolling rails in universal grooves. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 3, pp. 214–216.
- Umanskii A.A., Golovatenko A.V., Kadykov V.N. Improving rail rolling modes in crimping stands of universal rail mill. *Chernye metally*. 2016, no. 11, pp. 16–21. (In Russ.).
- Shvarts D.L. Rolling of rail profiles in a universal groove. Part 1. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 6, pp. 430–435.
- Shvarts D.L. Rolling of rail profiles in a universal groove. Part 2. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 7, pp. 499–502.
- Golovatenko A.V., Umansky A.A., Kadykov V.N. Improvement of rolling modes of long length rails on the universal rail and structural steel mill "EVRAZ ZSMK". *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 012028.
- Shilov V.A., Shvarts D.L., Skosar' E.O. Aspects of the rolling of long rails on a universal rail-beam mill. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 3, pp. 260–266.
- Golovatenko A.V., Volkov K.V., Dorofeev V.V., Stepanov S.V., Dobryanskii A.V. Development of rolling technology and rail grooving processes. *Proizvodstvo prokata*. 2014, no. 2, pp. 25–39. (In Russ.).
- Dorofeev V.V., Umanskii A.A., Golovatenko A.V., Kadykov V.N., Dobryanskii A.V. Analysis and development of rolls calibration for production of asymmetrical rail profiles at universal rolling mill. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 12, pp. 941–947. (In Russ.).
- Svejkovsky U. Newest technologies for economical sections production. *AISE Steel Technology*. 2002, no. 2, pp. 33–39.
- Frank E. Former. Steel Dynamics commissions its new structural and rail division. *AISE Steel Technology*. 2002, no. 11-12, pp. 27–35.
- Chen R., Wang P., Wei X. Track-bridge longitudinal interaction of continuous welded rails on arch bridge. *Mathematical Problems in Engineering*. 2013. Available at URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/494137> (Accessed 15.02.2018).
- Kozan E., Burdett R. A railway capacity determination model and rail access charging methodologies. *Transportation Planning and Technology*. 2005, vol. 28, no. 1, pp. 27–45.
- Chang Y.A. *Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Copper-Metal Systems: Monograph*. New York: INCRA, 1979, 220 p.
- Med'v chernykh metallakh: sbornik statei [Copper in ferrous metals: Collection of papers]. Mei I.Le, Shetki L.M.-D. ed., Trans from Eng. Moscow: Metallurgiya, 1988, 310 p. (In Russ.).
- Gintsburg Ya.S., Andratskii K.K. *Prokatka kachestvennoi stali* [Rolling of high quality steel]. Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnikeskoe izdatel'stvo literatury po chernoi i tsvetnoi metallurgii, 1953, 464 p. (In Russ.).
- Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoystva metallicheskih rasplavov* [Structure and properties of metal melts]. Moscow: MGVM, 2006, 228 p. (In Russ.).
- Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. *Fundamental'nye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov* [Fundamental studies of physics and chemistry of metal melts]. Moscow: Akademkniga, 2002, 467 p. (In Russ.).
- Suzuki H. Hot ductility in steels in the temperature range between 900 and 600 degree C – related to the transverse facial cracks in the continuously cast slabs. *Tetsu to Hagane. J.I.S.I. Japan*. 1981, vol. 67, no. 8, pp. 1180–1189.
- Gubenko S.I. *Transformatsiya nemetallicheskih vklucheni* [Transformation of non-metallic inclusions]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 224 p. (In Russ.).
- Katunin A.I., Godik L.A., Obsharov M.V., Kozyrev N.A., Timmerman N.N. Use of liquid pig iron in electric-arc furnaces. *Metallurgist*. 2000, vol. 46, no. 6, pp. 299–301.
- Katunin A.I., Godik L.A., Kozyrev N.A., Timmerman N.N., Sychev P.E. Smelting rail steel in arc furnaces using liquid iron. *Steel in Translation*. 2001, vol. 31, no. 1, pp. 19–21.
- Godik L.A., Kozyrev N.A., Danilov A.P., Zakharova T.P., Timmerman N.N. Use of liquid iron in electric arc furnaces smelting of steel. *Elektrometallurgiya*. 2002, no. 1, pp. 9–14. (In Russ.).
- Lipukhin Yu.V., Molchanov O.E., Baldaev B.Ya. Experience of steel smelting in 100-t electric arc furnaces using liquid iron in charge. *Stal'*. 1997, no. 7, pp. 26–27. (In Russ.).
- Katunin A.I., Kozyrev N.A., Obsharov M.V., Timmerman N.N., Sychev P.E. Economic aspects of the use of liquid pig iron in electric steelmaking. *Metallurgist*. 2000, vol. 44, no. 11-12, pp. 560–562.
- Godik L.A., Kozyrev N.A., Shabanov P.A., Timmerman N.N., Zakharova T.P. Smelting steel in electrofurnaces with increased hot-metal consumption. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 5, pp. 412–415.

**Acknowledgements.** The work was performed in SibSIU within the framework of the basic part of the State task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 11.6365.2017 / 8.9 using the equipment of the CCP "Materials Science" of SibSIU.

## Information about the authors:

**Umanskii A.A.**, Cand. Sci. Eng., Assist. Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy, Director of the Center for Collective Use "Materials Science" (umanskii@bk.ru)

**Dumova L.V.**, MA Student of the Chair of Ferrous Metallurgy (doumova@bk.ru)

Received March 15, 2018

УДК 621.778.2:621.774.6

## УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИЙ ИЗГИБ КРУГЛОГО СТАЛЬНОГО БРУСА. СООБЩЕНИЕ 2. ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

*Шинкин В.Н., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики (shinkin-korolev@yandex.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Остаточные (вредные) напряжения в металлах могут приводить к дефектам при их формовке и разрушению металлоконструкций при длительной эксплуатации. Приводящее к возникновению остаточных напряжений течение металла при его формовке может иметь пластическую природу (как в ковких металлах) или вызываться медленной необратимой ползучестью при повышенной температуре и продолжительном действии нагрузок. В вязкоупругих средах оно может обуславливаться вязкими частями деформации, которые могут накапливаться, когда тело находится в деформированном состоянии в течение большого промежутка времени. Остаточные напряжения оказывают влияние также и на микроструктуру металлов и могут присутствовать внутри и вокруг кристаллических зерен в качестве микроостаточных напряжений, которые называют скрытыми упругими напряжениями. Иногда остаточные напряжения называют собственными напряжениями по аналогии с собственными функциями, введенными математиками для обозначения функций, которые соответствуют определенным значениям (собственным значениям) параметров дифференциального уравнения при заданных граничных условиях. Понятие внутренних напряжений было предложено как общее понятие для этого типа напряжений, создаваемых самим телом. Термин остаточные напряжения закрепляется за случаем, когда внутренние напряжения обусловлены необратимым деформированием. Помимо зарождения благоприятной системы остаточных напряжений, в дисках из ковких металлов с ярко выраженным деформационным упрочнением будет также происходить местное возрастание прочности при условии, что эффект Баушингера не аннулирует достигнутых преимуществ. Ниже изучены экстремальные значения остаточных напряжений прямого цилиндрического стального стержня (бруса) при изгибе.

**Ключевые слова:** цилиндрический стержень, изгиб, кривизна, остаточные напряжения, остаточные деформации, упрочнение металла, механические модули.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-884-890

Распространенным примером возникновения остаточных напряжений являются резкие торможения железнодорожных колес. В результате, в силу трения о тормозные колодки, сильно перегретая (до красного каления) внешняя часть обода колес сразу же после торможения подвергается быстрому охлаждению (закалке) из-за отвода тепла посредством теплопроводности в холодные части колеса. Хотя вследствие  $\gamma$ - $\alpha$  полиморфного превращения в стали, сопровождающего закалку, происходит увеличение объема во время теплового сокращения, которое следует за общим охлаждением края, остаточная усадка превосходит предшествующее растяжение, направленное по периферии, и делает диаметр внешних частей обода слишком малым, чтобы они могли согласоваться с внутренними частями. В результате этого, нагретые раньше до красного каления части обода благодаря растяжению становятся сильно деформированными в тангенциальном направлении.

Другим классическим примером является использование преднапряженных областей сжатия в стенках пушечных стволов. Такие области создаются протаскиванием через ствол болванки, диаметр которой чуть больше внутреннего диаметра ствола. Это приводит к хорошо известному процессу автофреттажа при изготовлении толстостенных стволов артиллерийских орудий, который применяется в настоящее время на

артиллерийских заводах и заключается в следующем. Стальные стволы подвергают действию высоких гидростатических давлений и слегка необратимо расширяют с целью создания вокруг отверстия направленных по периферии остаточных напряжений сжатия, которые существенно снижают максимальные растягивающие напряжения, возникающие во время выстрела.

### НАПРЯЖЕНИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ СТЕРЖНЕ ПРИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОМ ИЗГИБЕ

На рис. 1 показана упругопластическая формовка цилиндрического стального стержня в гибочной машине.

Пусть радиус перпендикулярного (поперечного) сечения прямого цилиндрического стержня равен  $R$  и при продольном растяжении металл стержня в зоне необратимых (пластических) деформаций имеет линейное упрочнение. Пусть  $E$ ,  $P$  и  $\sigma_y$  – модуль упругости первого рода, модуль упрочнения и предел текучести материала стержня соответственно [1 – 46].

При удлинении стержня в зоне эластичных деформаций продольные напряжения  $\sigma$  и относительные удлинения стержня  $\epsilon$  линейно взаимосвязаны (закон Гука):

$$\sigma = E\epsilon.$$

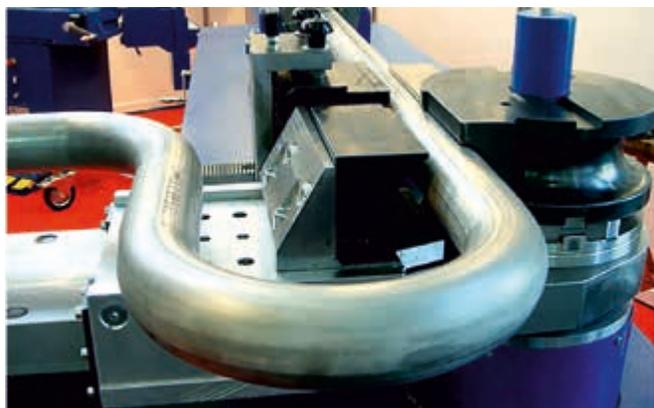


Рис. 1. Изгиб цилиндрического стального стержня на гибочной машине

Fig. 1. Bend of cylindrical steel rod on bending machine

В зоне упрочнения (упругопластических деформаций) взаимосвязь  $\sigma$  и  $\varepsilon$  совершенно другая (закон Людвига):

$$\sigma = \sigma_y + P(\varepsilon - \varepsilon_y), \quad \varepsilon_y = \frac{\sigma_y \rho}{E}, \quad \sigma_{\max} = \sigma_y + P(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_y).$$

При деформации изгиба продольные напряжения стержня могут принимать отрицательные и положительные значения. Экстремальные продольные напряжения наблюдаются на внешней поверхности стержня.

Перпендикулярное сечение цилиндрического стержня делится на эластичную и пластическую зоны. Значение  $y_y$  границы этих зон находим из уравнения

$$y_y = \frac{\sigma_y \rho}{E} = \frac{E \varepsilon_y \rho}{E} = \varepsilon_y \rho, \quad \frac{\sigma_y \rho}{E y_y} = 1.$$

При возрастании изгибающего момента и кривизны эластичная зона стержня сужается. Радиус кривизны  $\rho_y$  оси стержня, при котором на его поверхности впервые достигается напряжение, равное пределу текучести  $\sigma_y$ , равен

$$\rho_y = E \frac{R}{\sigma_y}, \quad \frac{\sigma_y \rho_y}{ER} = 1.$$

#### ИЗГИБАЮЩИЙ МОМЕНТ ПРИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОМ ИЗГИБЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО СТЕРЖНЯ

При упругопластическом изгибе  $\left(\frac{y_y}{R} = \frac{\sigma_y \rho}{ER} < 1\right)$  изгибающий момент  $M$  в перпендикулярном сечении стержня равен

$$M = -\frac{1}{6} \sigma_y R^3 \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5\right] + \frac{ER^4}{\rho} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) + \frac{PR^4}{\rho} \frac{\pi}{4}.$$

Введем для цилиндрического стального стержня критерий  $Shi$ :

$$Shi = \frac{ER}{\sigma_y \rho}.$$

Механический смысл критерия  $Shi$  – безразмерная кривизна.

Приведем выражение для изгибающего момента цилиндрического стержня при упругопластическом изгибе  $\left(\frac{y_y}{R} = \frac{\sigma_y \rho}{ER} < 1\right)$  к безразмерному виду:

$$\frac{M}{\sigma_y R^3} = -\frac{1}{6} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \frac{1}{Shi^2}} \left[\frac{2}{Shi^2} - 5\right] + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{P}{E}\right) Shi \arcsin\left(\frac{1}{Shi}\right) + \frac{\pi P}{4 E} Shi.$$

Таким образом, безразмерный изгибающий момент цилиндрического стержня при изгибе  $\frac{M}{\sigma_y R^3}$  есть функция одной переменной – критерия  $Shi$ .

Для высокопрочных трубных сталей газонефтепроводов  $P/E = 0,044$ .

#### ТЕОРЕМА НЕНСКУ ОБ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ

Значения остаточных напряжений после распрямления цилиндрического стержня вычисляем по теореме Ненску (1923 г.) [15 – 19]: «Остаточные напряжения определяются разностью истинных напряжений и мысленно предполагаемых идеально эластичных напряжений в теле».

Таким образом, изменение продольных напряжений стержня при распрямлении удовлетворяет прямо пропорциональной зависимости  $\sigma = \gamma u$ , где  $\gamma = \text{const}$ .

На рис. 2 приведена эпюра продольных напряжений после распрямления цилиндрического стержня.

При эластичном изгибе и  $\sigma = \gamma u$  изгибающий момент  $M$  в перпендикулярном сечении цилиндрического стержня равен

$$M = \frac{\pi \gamma R^4}{4}, \quad \gamma = \frac{4M}{\pi R^4}.$$

Моменты при изгибе и распрямлении одинаковы:

$$\frac{4M\rho}{\pi ER^4} = \frac{4M}{\pi R^4} \frac{\rho}{E} = \gamma \frac{\rho}{E} = \frac{1}{\pi} \left\{ -\frac{2}{3} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5\right] + 2 \left(1 - \frac{P}{E}\right) \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) + \frac{P}{E} \pi \right\},$$

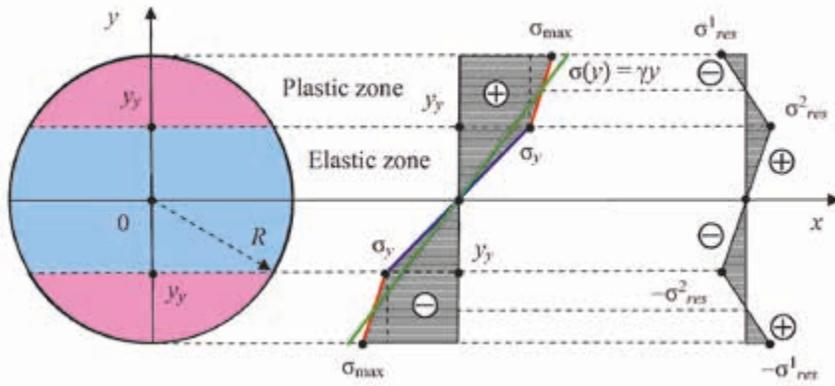


Рис. 2. Эпюры продольных напряжений цилиндрического стержня при изгибе и после распрямления

Fig. 2. Epure of longitudinal stresses of cylindrical rod at bending and after straightening

$$\gamma = \frac{E}{\pi\rho} \left\{ -\frac{2}{3} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[ 2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5 \right] + 2 \left(1 - \frac{P}{E}\right) \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) + \frac{P}{E} \pi \right\}.$$

Закон Ненску при распрямлении цилиндрического стержня после деформации изгиба имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma(y) &= \gamma y = \\ &= \frac{Ey}{\rho} \left\{ -\frac{2}{3\pi} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[ 2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) + \frac{P}{E} \right\}, \\ \sigma(y) &= \gamma y = \chi \frac{Ey}{\rho}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{2}{3\pi} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[ 2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5 \right] + \\ &\quad + \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) + \frac{P}{E}, \end{aligned}$$

$$\chi \langle \rho = \rho_y \rangle = 1, \quad \chi \langle \rho = 0 \rangle = \frac{P}{E},$$

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{2}{3\pi} \frac{1}{Shi} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \sqrt{1 - \frac{1}{Shi^2}} \left[ \frac{2}{Shi^2} - 5 \right] + \\ &\quad + \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \arcsin\left(\frac{1}{Shi}\right) + \frac{P}{E}, \end{aligned}$$

$$\chi \langle Shi = 1 \rangle = 1, \quad \chi \langle Shi = \infty \rangle = \frac{P}{E}.$$

При упругопластическом изгибе цилиндрического стержня  $\left(\frac{y_y}{R} = \frac{\sigma_y \rho}{ER} < 1\right)$  для диаграммы Прандтля (модуль упрочнения  $P = 0$ )

$$\chi = -\frac{2}{3\pi} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \left[ 2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5 \right] + \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right).$$

### ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Найдем экстремальные значения остаточных напряжений после распрямления цилиндрического стержня.

Первое экстремальное значение остаточных напряжений равно

$$\begin{aligned} \sigma_{res}^1 &= \sigma_y \left(1 - \frac{P}{E}\right) \left\{ 1 + \frac{2}{3\pi} \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[ 2 \left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right)^2 - 5 \right] - \frac{2}{\pi} \frac{ER}{\sigma_y \rho} \arcsin\left(\frac{\sigma_y \rho}{ER}\right) \right\}, \end{aligned}$$

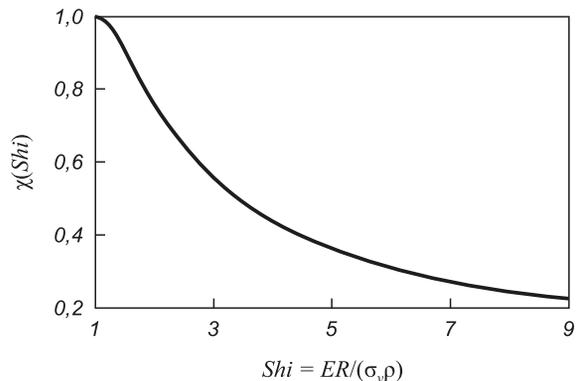


Рис. 3. Зависимость  $\chi$  от кривизны цилиндрического стержня  $1/\rho$

Fig. 3. Dependence  $\chi$  from curvature of cylindrical rod  $1/\rho$

На рис. 3 приведена взаимосвязь  $\chi$  и критерия  $Shi = \frac{ER}{\sigma_y \rho}$ .

$$\sigma_{res}^1 \langle \rho = \rho_y \rangle = 0, \sigma_{res}^1 \langle \rho = 0 \rangle = -\sigma_y \left( 1 - \frac{P}{E} \right) \left( \frac{16}{3\pi} - 1 \right) < 0.$$

Приведем выражение для первого экстремально-го значения остаточных напряжений к безразмерному виду:

$$\Omega_{res}^1 = \frac{\sigma_{res}^1}{\sigma_y \left( 1 - \frac{P}{E} \right)} = 1 + \frac{2}{3\pi} \sqrt{1 - \frac{1}{Shi^2}} \left( \frac{2}{Shi^2} - 5 \right) - \frac{2}{\pi} Shi \arcsin \left( \frac{1}{Shi} \right),$$

$$\Omega_{res}^1 \langle Shi = 1 \rangle = 0, \Omega_{res}^1 \langle Shi = \infty \rangle = 1 - \frac{16}{3\pi} < 0.$$

При упругопластическом изгибе цилиндрического стержня  $\left( \frac{y_y}{R} = \frac{\sigma_y \rho}{ER} < 1 \right)$  для диаграммы Прандтля (модуль упрочнения  $P = 0$ )

$$\sigma_{res}^1 = \sigma_y \left\{ 1 + \frac{2}{3\pi} \sqrt{1 - \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2} \left[ 2 \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2 - 5 \right] - \frac{2}{\pi} \frac{ER}{\sigma_y \rho} \arcsin \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right) \right\},$$

$$\sigma_{res}^1 \langle \rho = \rho_y \rangle = 0, \sigma_{res}^1 \langle \rho = 0 \rangle = -\sigma_y \left( \frac{16}{3\pi} - 1 \right) < 0.$$

Второе экстремальное значение остаточных напряжений равно

$$\sigma_{res}^2 = \sigma_y \left( 1 - \frac{P}{E} \right) \left\{ 1 + \frac{2}{3\pi} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \sqrt{1 - \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2} \left[ 2 \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2 - 5 \right] - \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right) \right\},$$

$$\sigma_{res}^2 \langle \rho = \rho_y \rangle = 0, \sigma_{res}^2 \langle \rho = 0 \rangle = \sigma_y \left( 1 - \frac{P}{E} \right) > 0.$$

Приведем выражение для второго экстремального значения остаточных напряжений к безразмерному виду:

$$\Omega_{res}^2 = \frac{\sigma_{res}^2}{\sigma_y \left( 1 - \frac{P}{E} \right)} = 1 + \frac{2}{3\pi} \frac{1}{Shi} \sqrt{1 - \frac{1}{Shi^2}} \left( \frac{2}{Shi^2} - 5 \right) - \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{1}{Shi} \right),$$

$$\Omega_{res}^2 \langle Shi = 1 \rangle = 0, \Omega_{res}^2 \langle Shi = \infty \rangle = 1.$$

Таким образом, экстремальные остаточные напряжения  $\Omega_{res}^1$  и  $\Omega_{res}^2$  являются функциями одной переменной – критерия  $Shi$ .

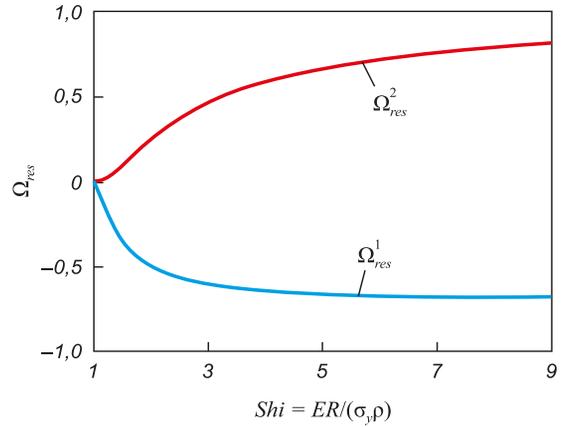


Рис. 4. Зависимость  $\Omega_{res}^1$  и  $\Omega_{res}^2$  от кривизны цилиндрического стержня  $1/\rho$

Fig. 4. Dependence of  $\Omega_{res}^1$  and  $\Omega_{res}^2$  from curvature of cylindrical rod  $1/\rho$

На рис. 4 показана зависимость безразмерных экстремальных остаточных напряжений  $\Omega_{res}^1$  и  $\Omega_{res}^2$  от критерия  $Shi = \frac{ER}{\sigma_y \rho}$ .

При упругопластическом изгибе цилиндрического стержня  $\left( \frac{y_y}{R} = \frac{\sigma_y \rho}{ER} < 1 \right)$  для диаграммы Прандтля (модуль упрочнения  $P = 0$ )

$$\sigma_{res}^2 = \sigma_y \left\{ 1 + \frac{2}{3\pi} \frac{\sigma_y \rho}{ER} \sqrt{1 - \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2} \left[ 2 \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right)^2 - 5 \right] - \frac{2}{\pi} \arcsin \left( \frac{\sigma_y \rho}{ER} \right) \right\},$$

$$\sigma_{res}^2 \langle \rho = \rho_y \rangle = 0, \sigma_{res}^2 \langle \rho = 0 \rangle = \sigma_y > 0.$$

*Замечание.* При эластичном изгибе стержня прямоугольного перпендикулярного сечения толщиной  $h$  и шириной  $b$   $\left( \frac{2\sigma_y \rho}{Eh} \geq 1 \right)$  безразмерный изгибающий момент равен [32 – 35]

$$\frac{12M}{\sigma_y b h^2} = 2Shi, Shi = \frac{Eh}{2\sigma_y \rho}.$$

При упругопластическом изгибе стержня прямоугольного сечения  $\left( \frac{2\sigma_y \rho}{Eh} < 1 \right)$  безразмерный изгибающий момент равен [32 – 35]

$$\frac{12M}{\sigma_y b h^2} = 3 - \frac{1}{Shi^2} + \frac{P}{E} Shi \left( 1 - \frac{1}{Shi} \right)^2 \left( 2 + \frac{1}{Shi} \right),$$

$$Shi = \frac{Eh}{2\sigma_y \rho}.$$

Экстремальные остаточные напряжения после распрямления стержня прямоугольного перпендикулярно-го сечения после упругопластического изгиба равны

$$\sigma_{res}^1 = -\frac{\sigma_y}{2} \left(1 - \frac{P}{E}\right) \left(1 - \frac{1}{Shi}\right) \left(1 + \frac{1}{Shi}\right) < 0,$$

$$Shi = \frac{Eh}{2\sigma_y \rho},$$

$$\Omega_{res}^1 = \frac{\sigma_{res}^1}{\sigma_y \left(1 - \frac{P}{E}\right)} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{Shi}\right) \left(1 + \frac{1}{Shi}\right) < 0,$$

$$\sigma_{res}^2 = \sigma_y \left(1 - \frac{P}{E}\right) \left(1 - \frac{1}{Shi}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2Shi}\right) > 0,$$

$$\Omega_{res}^2 = \frac{\sigma_{res}^2}{\sigma_y \left(1 - \frac{P}{E}\right)} = \left(1 - \frac{1}{Shi}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2Shi}\right) > 0.$$

## Выводы

Получены математические выражения для безразмерного изгибающего момента, безразмерных экстремальных остаточных напряжений и закона Hensky о распрямлении при упругопластическом изгибе цилиндрического стержня. Доказано, что при изгибе безразмерный изгибающий момент и безразмерные экстремальные остаточные напряжения являются функциями только одной переменной – безразмерной кривизны продольной оси цилиндрического стержня.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Banabic D. Multiscale modeling in sheet metal forming. – Springer, 2016. – 405 p.
- Banabic D. Sheet metal forming processes. Constitutive modelling and numerical simulation. - Springer, 2010. – 301 p.
- Belskiy S.M., Yankova S., Chuprov V.B. etc. Temperature field of stripes under hot rolling // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2015. Vol. 50. No. 6. P. 613 – 616.
- Belskiy S., Mazur I., Lezhnev S., Panin E. Distribution of linear pressure of thin-sheet rolling across strip width // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2016. Vol. 51. No. 4. P. 371 – 378.
- Belskiy S.M., Yankova S., Mazur I.P., Stoyakin A.O. Influence of the transversal displacements of metal on the camber formation of hot-rolled strip // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. Vol. 52. No. 4. P. 672 – 678.
- Belskiy S.M. Parameters of evaluation of shape cross section of hot-rolled steel strips. Message 1. The determination coefficient // Chernye Metally. 2017. No. 10. P. 65 – 70.
- Chakrabarty J. Applied plasticity. – Springer, 2010. – 758 p.
- Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В. и др. Систематизация политем физических свойств металлических расплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 4. С. 310 – 317.
- Тягунов А.Г., Вьюхин В.В., Тягунов Г.В. и др. Влияние концентрации хрома на процесс структурообразования жидких хромоникелевых сплавов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 8. С. 565 – 570.
- Tyagunov A.G., Vyukhin V.V., Baryshev E.E. etc. Effect of microalloying and the melting temperature on the properties of ChS70 and ChS88 alloys in the liquid and solid states // Russian Metallurgy (Metally). 2015. Vol. 2015. No. 12. P. 998 – 1001.
- V'yukhin, V.V., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. Improvement of low-alloy steel quality by forming an equilibrium melt condition // Metallurgist. 2014. Vol. 58. No. 7 – 8. P. 664 – 668.
- Tyagunov A.G., Baryshev E.E., V'yukhin V.V. etc. Increasing the quality of the EP902 alloy using its properties in the liquid and solid states // Russian Metallurgy (Metally). 2014. Vol. 2014. No. 12. P. 992 – 994.
- Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Михайлов В.Б. Эффективная технология производства жаропрочных сплавов ЭП220 и ЭП929 с использованием высокотемпературной обработки расплава // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. Т. 56. № 9. С. 26 – 29.
- Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. Improvement of the qualitative characteristics of low-alloy steels by the formation of an equilibrium state in a melt // Russian Metallurgy (Metally). 2013. Vol. 2013. No. 6. P. 462 – 464.
- Shinkin V.N. Calculation of steel sheet's curvature for its flattening in the eight-roller straightening machine // Chernye Metally. 2017. No. 2. P. 46 – 50.
- Shinkin V.N. Calculation of bending moments of steel sheet and support reactions under flattening on the eight-roller straightening machine // Chernye Metally. 2017. No. 4. P. 49 – 53.
- Шинкин В.Н. Расчет параметров листогибочных несимметричных трехвалковых вальцов при производстве стальных труб // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 4. С. 285 – 291.
- Шинкин В.Н. Разрушение стальных труб большого диаметра при дефекте раскатной пригар // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 436 – 442.
- Шинкин В.Н. Упрощенный метод расчета изгибающих моментов стального листа и реакций рабочих роликов в многороликовой правильной машине // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 10. С. 777 – 784.
- Михайлов А.М., Зубарев К.А., Котельников Г.И. и др. Модель испарения компонентов никелевых сплавов при плавке в вакуумной индукционной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 1. С. 35 – 38.
- Kuznetsov M.S., Yakushev E.V., Kulagin S.A. etc. Effect of the charge composition on the nitrogen content in a metal during steelmaking in an ASF using a solid charge // Russian Metallurgy (Metally). 2011. Vol. 2011. No. 12. P. 1101 – 1105.
- Korostelev A.A., Kotelnikov G.I., Semin A.E., Bosheskov A.N. Analysis of HBI effect in charge on technological parameters of EAF melting // Chernye Metally. 2017. No. 10. P. 33 – 40.
- Tursunov N.K., Semin A.E., Kotelnikov G.I. Kinetic features of desulphurization process during steel melting in induction crucible furnace // Chernye Metally. 2017. No. 5. P. 23 – 29.
- Tursunov N.K., Semin A.E., Sanokulov E.A. Study of dephosphoration and desulphurization processes in the smelting of 20GL steel in the induction crucible furnace with consequent ladle treatment using rare earth metals // Chernye Metally. 2017. No. 1. P. 33 – 40.
- Muhin U., Belskiy S., Makarov E. Simulation of accelerated strip cooling on the hot rolling mill run-out roller table // Fratturaed Integrita Strutturale. 2016. Vol. 37. P. 305 – 311.
- Muhin U., Belskiy S., Makarov E. Application of between-stand cooling in the production hot-rolled strips // Fratturaed Integrita Strutturale. 2016. Vol. 37. P. 312 – 317.
- Muhin U., Belskiy S. Study of the influence between the strength of antibending of working rolls on the widening during hot rolling of thin sheet metal // Fratturaed Integrita Strutturale. 2016. Vol. 37. P. 318 – 324.
- Лопатенко А.Д., Орехов Д.М., Семин А.Е. Анализ технологической схемы производства трубной стали с целью разработки предложений для повышения качества готовой продукции // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 11. С. 787 – 792.
- Зубарев К.А., Котельников Г.И., Титова К.О. и др. Прогнозирование температуры ликвидус сложнелегированных сплавов на

- основе никеля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 9. С. 644 – 649.
30. Lim Y., Venugopal R., Ulsoy A.G. Process control for sheet-metal stamping process modeling, controller design and stop-floor implementation. – Springer, 2014. – 140 p.
  31. Lin J., Balint D., Pietrzyk M. Microstructure evolution in metal forming processes. – Woodhead Publishing, 2012. – 416 p.
  32. Shinkin V.N. Calculation of technological parameters of O-forming press for manufacture of large-diameter steel pipes // CIS Iron and Steel Review. 2017. Vol. 13. P. 33 – 37.
  33. Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge // CIS Iron and Steel Review. 2017. Vol. 13. P. 44 – 47.
  34. Shinkin V.N. Springback coefficient of the main pipelines' steel large-diameter pipes under elastoplastic bending // CIS Iron and Steel Review. 2017. Vol. 14. P. 28 – 33.
  35. Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet // CIS Iron and Steel Review. 2017. Vol. 14. P. 22 – 27.
  36. Klocke F. Manufacturing processes 1. Cutting. – Springer, 2011. – 506 p.
  37. Klocke F. Manufacturing processes 4. Forming. – Springer, 2013. – 516 p.
  38. Nielsen C.V., Zhang W., Alves L.M. etc. Modeling of thermo-electro-mechanical processes. Applications in metal forming and resistance welding. – Springer, 2013. – 120 p.
  39. Predeleanu M., Gilormini P. Advanced methods in materials processing defects. Vol. 45. – Elsevier Science, 1997. – 422 p.
  40. Грошкова А.Л., Полулях Л.А., Травянов А.Я. и др. Распределение фосфора между фазами при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 11. С. 12 – 16.
  41. Подгородецкий Г.С., Юсфин Ю.С., Сажин А.Ю. и др. Современные тенденции развития технологии производства генераторных газов из различных видов твердого топлива // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 6. С. 393 – 401.
  42. Орелкина О.А., Петелин А.Л., Полулях Л.А. Анализ пространственного распределения вторичных газовых выбросов во внешней зоне влияния предприятий черной металлургии // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 11. С. 793 – 797.
  43. Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Юсфин Ю.С. Производство марганцевых ферросплавов из отечественных марганцевых руд // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 9. С. 5 – 12.
  44. Predeleanu M., Ghosh S.K. Materials processing defects. Vol. 43. – Elsevier Science, 1995. – 434 p.
  45. Rees D. Basic engineering plasticity. An introduction with engineering and manufacturing applications. – Butterworth-Heinemann, 2006. – 528 p.
  46. Wilko C.E. Formability. A review of parameters and processes that control, limit or enhance the formability of sheet metal. – Springer, 2011. – 112 p.

Поступила 27 февраля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, PP. 884–890.

## ELASTOPLASTIC BEND OF ROUND STEEL BEAM. MESSAGE 2. RESIDUAL STRESSES

*V.N. Shinkin*

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),  
Moscow, Russia

**Abstract.** The residual stresses in metals can lead to the defects in metals during their forming and to destruction of metal structures during their long-term operation. The resulting residual stresses during metal forming can be of plastic nature, as in the malleable metals, or caused by a slow irreversible creep at the increased temperatures and prolonged action of loads. In the viscoelastic mediums, it can be caused by the viscous parts of deformation that can accumulate when the body is deformed for a long period of time. The residual stresses also have an effect on the metals microstructure and can present inside and around the crystalline grains as the micro-residual stresses, which are called the hidden elastic stresses. Sometimes the residual stresses are called the eigenstresses by an analogy with the eigenfunctions, introduced by the mathematicians to denote the functions that correspond to the certain values (the eigenvalues) of parameters of the differential equation under the given boundary conditions. The concept of the internal stresses was proposed as a general concept for this type of stresses, created by the body itself; the term residual stresses is assigned to the case, when the internal stresses are caused by the irreversible deformation. In addition to the emergence of favorable system of residual stresses in the discs of malleable metals with a pronounced deformation hardening, there will also be a local increase in strength, provided that the Bauschinger's effect does not negate the achieved advantages. The extreme values of residual stresses of a straight cylindrical steel rod (beam) during bending are studied below.

**Keywords:** cylindrical rod, bend, curvature, residual stresses, residual deformation, hardening of metal, mechanical modules.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-884-890

## REFERENCES

1. Banabic D. *Multiscale modeling in sheet metal forming*. Springer, 2016, 405 p.
2. Banabic D. *Sheet metal forming processes. Constitutive modelling and numerical simulation*. Springer, 2010, 301 p.
3. Belskiy S.M., Yankova S., Chuprov V.B., Bakhaev K.V., Stoyakin A.O. Temperature field of stripes under hot rolling. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015, vol. 50, no. 6, pp. 613–616.
4. Belskiy S., Mazur I., Lezhnev S., Panin E. Distribution of linear pressure of thin-sheet rolling across strip width. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2016, vol. 51, no. 4, pp. 371–378.
5. Belskiy S.M., Yankova S., Mazur I.P., Stoyakin A.O. Influence of the transversal displacements of metal on the camber formation of hot-rolled strip. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017, vol. 52, no. 4, pp. 672–678.
6. Belskiy S.M. Parameters of evaluation of shape cross section of hot-rolled steel strips. Message 1. The determination coefficient. *Chernye Metally*. 2017, no. 10, pp. 65–70.
7. Chakrabarty J. *Applied plasticity*. Springer, 2010, 758 p.
8. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mushnikov V.S., Tsepelev V.S. Systematization of physical properties polytherms of metallic melts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 310–317. (In Russ.).
9. Tyagunov A.G., V'yukhin V.V., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Akshentsev Y.N. Effect of chromium concentration on the structure formation process of liquid chrome-nickel alloys. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya*. 2016, vol. 59, no. 8, pp. 565–570. (In Russ.).
10. Tyagunov A.G., Vyukhin V.V., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Kostina T.K. Effect of microalloying and the melting temperature on the properties of ChS70 and ChS88 alloys in the liquid and

- solid states. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, vol. 2015, no. 12, pp. 998–1001.
11. V'yukhin, V.V., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. Improvement of Low-Alloy Steel Quality by Forming an Equilibrium Melt Condition. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, nos. 7–8, pp. 664–668.
  12. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., V'yukhin V.V., Kostina T.K., Kolotukhin E.V. Increasing the quality of the EP902 alloy using its properties in the liquid and solid states. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 2014, no. 12, pp. 992–994.
  13. Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Mikhailov V.B. Production of heat-resistant EP220 and EP929 alloys by high-temperature treatment of melt. *Steel in Translation*. 2013, vol. 43, no. 9, pp. 557–560.
  14. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. Improvement of the qualitative characteristics of low-alloy steels by the formation of an equilibrium state in a melt. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 6, pp. 462–464.
  15. Shinkin V.N. Calculation of steel sheet's curvature for its flattening in the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 2, pp. 46–50.
  16. Shinkin V.N. Calculation of bending moments of steel sheet and support reactions under flattening on the eight-roller straightening machine. *Chernye Metally*. 2017, no. 4, pp. 49–53.
  17. Shinkin V.N. Calculation of parameters of the asymmetrical three-roller sheet-bending rolls in steel pipes production. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 285–291. (In Russ.)
  18. Shinkin V.N. Destruction of large-diameter steel pipes at rolled burton defect. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 436–442. (In Russ.)
  19. Shinkin V.N. Simplified method for calculation of bending moments of steel sheet and reactions of working rollers in multiroll straightening machine. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Chernaya Metallurgiya*. 2017, vol. 60, no. 10, pp. 777–784. (In Russ.)
  20. Mikhailov A.M., Zubarev K.A., Kotel'nikov G.I., Semin A.E., Grigorovich K.V. Vaporization of the components of nickel alloys in a vacuum induction furnace. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 1, pp. 26–28.
  21. Kuznetsov M.S., Yakushev E.V., Kulagin S.A., Kotel'nikov G.I., Semin A.E., Chegeliya R.K. Effect of the charge composition on the nitrogen content in a metal during steelmaking in an ASF using a solid charge. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, vol. 2011, no. 12, pp. 1101–1105.
  22. Korostelev A.A., Kotelnikov G.I., Semin A.E., Bosheskov A.N. Analysis of HBI effect in charge on technological parameters of EAF melting. *Chernye Metally*. 2017, no. 10, pp. 33–40.
  23. Tursunov N.K., Semin A.E., Kotelnikov G.I. Kinetic features of desulphurization process during steel melting in induction crucible furnace. *Chernye Metally*. 2017, no. 5, pp. 23–29.
  24. Tursunov N.K., Semin A.E., Sanokulov E.A. Study of dephosphoration and desulphurization processes in the smelting of 20GL steel in the induction crucible furnace with consequent ladle treatment using rare earth metals. *Chernye Metally*. 2017, no. 1, pp. 33–40.
  25. Muhin U., Belskij S., Makarov E. Simulation of accelerated strip cooling on the hot rolling mill run-out roller table. *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016, vol. 37, pp. 305–311.
  26. Muhin U., Belskij S., Makarov E. Application of between-stand cooling in the production hot-rolled strips. *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016, vol. 37, pp. 312–317.
  27. Muhin U., Belskij S. Study of the influence between the strength of antibending of working rolls on the widening during hot rolling of thin sheet metal. *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2016, vol. 37, pp. 318–324.
  28. Lopatenko A.D., Orekhov D.M., Semin A.E. Improving the production of pipe steel. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 11, pp. 771–775.
  29. Zubarev K.A., Kotel'nikov G.I., Titova K.O., Semin A.E., Mikhailov M.A. Predicting the liquidus temperature of complex nickel alloys. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 9, pp. 633–637.
  30. Lim Y., Venugopal R., Ulsoy A.G. *Process control for sheet-metal stamping process modeling, controller design and stop-floor implementation*. Springer, 2014, 140 p.
  31. Lin J., Balint D., Pietrzyk M. *Microstructure evolution in metal forming processes*. Woodhead Publishing, 2012, 416 p.
  32. Shinkin V.N. Calculation of technological parameters of O-forming press for manufacture of large-diameter steel pipes. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 13, pp. 33–37.
  33. Shinkin V.N. Mathematical model of technological parameters' calculation of flanging press and the formation criterion of corrugation defect of steel sheet's edge. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 13, pp. 44–47.
  34. Shinkin V.N. Springback coefficient of the main pipelines' steel large-diameter pipes under elastoplastic bending. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 14, pp. 28–33.
  35. Shinkin V.N. Arithmetical method of calculation of power parameters of 2N-roller straightening machine under flattening of steel sheet. *CIS Iron and Steel Review*. 2017, vol. 14, pp. 22–27.
  36. Klocke F. *Manufacturing processes 1. Cutting*. Springer, 2011, 506 p.
  37. Klocke F. *Manufacturing processes 4. Forming*. Springer, 2013, 516 p.
  38. Nielsen C.V., Zhang W., Alves L.M., Bay N., Martins P. *Modeling of thermo-electro-mechanical processes. Applications in metal forming and resistance welding*. Springer, 2013, 120 p.
  39. Predeleanu M., Gilormini P. *Advanced methods in materials processing defects*. Vol. 45. Elsevier Science, 1997, 422 p.
  40. Groshkova A.L., Polulyakh L.A., Travyanov A.Ya., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Phosphorus distribution between phases in smelting high-carbon ferromanganese in the blast furnace. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 11, pp. 904–907.
  41. Podgorodetskii G.S., Yusfin Yu.S., Sazhin A.Yu., Gorbunov V.B., Polulyakh L.A. Production of generator gas from solid fuels. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 6, pp. 395–402.
  42. Orelkina O.A., Petelin A.L., Polulyakh L.A. Distribution of secondary gas emissions around steel plants. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 11, pp. 811–814.
  43. Polulyakh L.A., Dashevskii V.Ya., Yusfin Yu.S. Manganese-ferroalloy production from Russian manganese ore. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 9, pp. 617–624.
  44. Predeleanu M., Ghosh S.K. *Materials processing defects*. Vol. 43. Elsevier Science, 1995, 434 p.
  45. Rees D. *Basic engineering plasticity. An introduction with engineering and manufacturing applications*. Butterworth-Heinemann, 2006, 528 p.
  46. Wilko C.E. *Formability. A review of parameters and processes that control, limit or enhance the formability of sheet metal*. Springer, 2011, 112 p.

#### Information about the author:

V.N. Shinkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Physics (shinkin-korolev@yandex.ru)

Received February 27, 2018

УДК 622.341.15

## ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИДЕРИТОВ БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ\*

*Шешуков О.Ю.<sup>1,2</sup>, д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии  
черных металлов*

*Михеенков М.А.<sup>1</sup>, старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов  
Вязникова Е.А.<sup>1</sup>, ведущий инженер лаборатории пирометаллургии  
черных металлов (v.jaznikova@mail.ru)*

*Быков А.С.<sup>1</sup>, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физической химии  
металлургических расплавов*

*Ведмидь Л.Б.<sup>1</sup>, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов*

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН  
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амурдсена, д. 101)

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

**Аннотация.** Приведены результаты исследования механизма образования магнезиоферрита при нагревании сидеритов Бакальского месторождения с различным содержанием оксидов железа в инертной и окислительной атмосфере. Установлено, что при обжиге в инертной атмосфере разложение сидерита с высоким содержанием железа начинается при более низкой температуре и энтальпия такого разложения меньше. Данный эффект объясняется различным фазовым составом образцов. Основными фазами, образующимися в условиях окислительного обжига, являются гематит и магнезиоферрит. Количество образующихся гематита и магнезиоферрита у образцов с различным содержанием оксидов железа при обжиге в окислительной атмосфере различно. У сидеритов с высоким содержанием оксидов железа в продуктах обжига содержится гематита больше, чем магнезиоферрита, а у сидеритов с низким содержанием оксидов железа наоборот, в продуктах обжига содержится магнезиоферрита больше, чем гематита. Образовавшийся в условиях окислительного обжига магнезиоферрит является твердым раствором и различается степенью замещения ионов железа ионами магния. У сидеритов с высоким содержанием оксидов железа степень замещения ионами железа ионов магния больше, чем у образцов с низким содержанием оксидов железа. Поскольку сидериты Бакальского месторождения относятся к бедным рудным образованиям, то образующееся в них при обжиге значительное количество магнезиоферрита затрудняет разделение силикатных и железо-оксидных продуктов обжига традиционными методами обогащения. Вюстит в продуктах окислительного обжига не обнаружен, поскольку в данных условиях он находится в метастабильном состоянии и при наличии слабо окислительной атмосферы преобразуется в магнетит. Научной новизной является объяснение механизма разложения сидеритов и описание продуктов такого разложения. Понимание механизма разложения сидеритов Бакальского месторождения позволило разработать технологию их восстановительного обжига, облегчающую разделение полученных продуктов и заключающуюся в регулировании фазового состава силикатных составляющих восстановительного обжига, обеспечивающих распад магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу. Разработанная технология может быть использована для обеспечения качественного обогащения сидеритов Бакальского месторождения.

**Ключевые слова:** сидериты Бакальского месторождения, доломит, оксид магния, магнезиоферрит, разложение сидерита, калориметрия и термogravиметрия, высокотемпературная рентгенометрия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-891-897

В настоящее время актуальными становятся вопросы использования при выплавке стали нетрадиционных источников железосодержащего сырья, например бедных железных руд [1 – 5]. Таким источником для уральского региона могут являться бедные железные руды Бакальского месторождения (Южный Урал, запасы составляют более 1 млрд т [5 – 9]), которые обладают высокой стабильностью химического состава и небольшим содержанием вредных примесей [10]. Содержание основных оксидов в железной руде Бакальского месторождения, содержание в пробе, % (по массе) показано ниже.

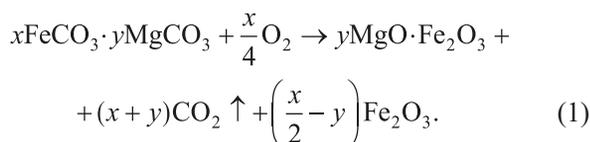
Fe <sub>общ</sub>	29,3 – 30,1
FeO	34,6 – 37,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 – 4,2
MgO	9,4 – 12,0
CaO	3,7 – 5,3
SiO <sub>2</sub>	2,5 – 4,8
MnO	1,1 – 1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 – 1,4
Δm <sub>прк</sub>	31,0 – 33,8

\* Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Урал-М».

Из приведенных данных видно, что сырой сидерит, помимо оксидов железа и других примесных оксидов,

содержит значительное количество оксида магния, который препятствует широкому применению сидеритов в черной металлургии из-за формирования при их плавке густого «гетерогенного» шлака за счет образования периклаза, имеющего высокую температуру плавления. Отделить оксид магния от оксидов железа в процессе обогащения сидеритов сложно, поскольку используемый в настоящее время для их обогащения окислительный обжиг в шахтной печи приводит к образованию в продуктах обжига магнезиоферрита  $MgO \cdot Fe_2O_3$  [11, 12], который относится к шпинелям и является прочным химическим соединением, что и затрудняет его разделение на силикатную и железокислую составляющие традиционными методами обогащения, например магнитной сепарацией.

Для разработки эффективного способа борьбы с образованием магнезиоферрита необходимо знать механизм этого образования, который в настоящее время изучен недостаточно [13 – 18]. Образование магнезиоферрита из сидеритов переменного состава описывается реакцией с переменными стехиометрическими коэффициентами [19]



Цель настоящей работы – изучение механизма образования магнезиоферрита из сидеритов Бакальского месторождения при нагреве в инертной атмосфере и на воздухе.

Процесс разложения сидерита изучали на двух образцах Бакальского месторождения с высоким и низким содержанием оксидов железа. Сидериты с высоким содержанием оксидов железа нетипичны для Бакальского месторождения и использовались в работе для описания особенностей механизма их разложения в широкой области составов. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице.

Механизм разложения сидерита исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и высокотемпературной рентгенографии (ВТР). Изучение термических свойств образцов сидеритов проводили по методике DIN 51004:1994 методом ДСК при нагревании в инертной атмосфере (Ar) на многотекторном высокотем-

пературном калориметре SETARAMMHTC (Франция) и в окислительной атмосфере (воздух) с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 (Германия). Температурная эволюция фазового состава определялась на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD 7000 с Cu-K $\alpha$ -излучением, никелевым фильтром и использованием высокотемпературной камеры Shimadzu в атмосфере воздуха. При расшифровке фазового состава применялась кристаллографическая база данных PDF-2 (2008).

На рис. 1 приведено изменение величины теплового потока для образцов сидерита с высоким (рис. 1, кривая 1) и низким (рис. 1, кривая 2) содержанием железа при нагревании в инертной атмосфере.

Анализ кривых ДСК показывает, что разложение сидерита с высоким содержанием железа начинается при более низкой температуре (453 °С) и сопровождается эндотермическим эффектом (741 Дж/г). У сидерита с низким содержанием железа эндотермический эффект разложения начинается при температуре 473 °С и имеет величину 754 Дж/г. Убыль массы образцов при нагревании за счет разложения с удалением продуктов в газовую фазу составила 36,5 и 37,5 % для сидерита с высоким и низким содержанием железа соответственно.

Отличие в температурах начала разложения и величинах энтальпии, вероятнее всего, объясняется различным содержанием исходных фаз исследованных образцов сидеритов. В образцах с большим содержанием железа фаза  $FeCO_3$  (сидерит) составляет 98,13 %, а  $CaMg(CO_3)_2$  (доломит) всего 1,87 %. При этом в кри-

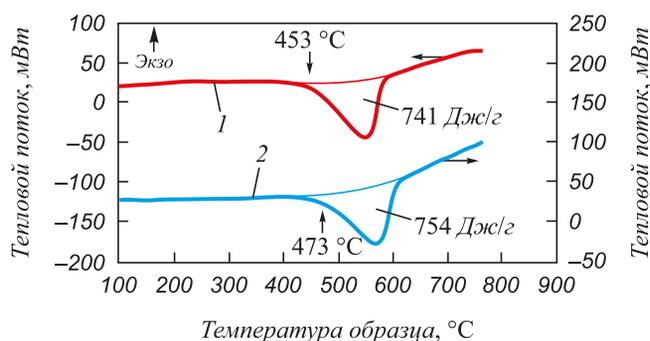


Рис. 1. ДСК сидерита с высоким (1) и низким (2) содержанием железа в атмосфере аргона. Скорость нагревания 10 °С/мин

Fig.1. DSC of the high- (1) and low-iron (2) siderite in an argon atmosphere. Heating rate 10 °C/min

### Химический состав исследованных образцов сидеритов

#### Chemical analysis of the studied samples

Материал	Содержание, % (по массе)					
	Fe <sub>общ</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta m_{прк}$
Сидерит сырой с высоким содержанием оксидов железа	34,0	7,18	1,7	2,6	4,6	26,7
Сидерит сырой с низким содержанием оксидов железа	29,0	12,8	7,8	10,6	3,9	24,3

таллической решетке сидерита ионы железа частично замещены ионами Ca и Mg.

В образцах с низким содержанием железа фаза  $\text{FeCO}_3$  занимает 54,92 %,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – 39,65 % и небольшое количество  $\text{SiO}_2$  (кварц). Замещение ионов железа ионами магния в кристаллической решетке сидерита с низким содержанием железа происходит в большей степени.

В результате нагрева образцов в инертной атмосфере до 1000 °C произошел распад исходных фаз с получением магнезиоферрита ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в количестве 60,72 % для богатого и 65,59 % для сидерита с низким содержанием железа и вюстита ( $\text{FeO}$ ) в количестве 39,28 и 34,41 % соответственно для сидеритов с большим и низким содержанием железа. При этом кубические кристаллические решетки полученных фаз содержат те же ионы замещения, что и исходные фазы.

Величину замещения ионов железа ионами магния можно охарактеризовать изменением параметров кристаллической решетки магнезиоферрита. Так параметры решетки  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  с большим содержанием железа имеют значения  $a = 8,403(1) \text{ \AA}$ ;  $V = 593,3 \text{ \AA}^3$ , а с низким содержанием железа в исходном образце  $a = 8,398(1) \text{ \AA}$ ;  $V = 592,3 \text{ \AA}^3$ . Это объясняется замещением ионов железа с ионным радиусом 0,83 Å (по

Гольдшмидту) ионами магния с меньшим ионным радиусом (0,78 Å) [20].

На рис. 2 приведены данные термического анализа разложения сидерита с высоким содержанием оксидов железа при нагреве образца со скоростью 10 °C/мин на воздухе.

На рис. 3, 4 представлены результаты высокотемпературной рентгенометрии изменения фазового состава образцов сидерита. Съемка выполнена в  $\text{CuK}\alpha$  излучении с использованием Ni фильтра при температурах от 400 до 1000 °C с шагом в 30 град.

Результаты дифференциальных термогравиметрических исследований и высокотемпературной рентгенометрии позволяют качественно описать поведение сидеритов при обжиге.

Разложение обоих образцов сидерита начинается с температуры 400 °C. С начала разложения сидерита фиксируются сразу две фазы оксида железа – гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и магнезиоферрит  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Вюстит  $\text{FeO}$  на рентгенограммах не фиксируется. По данным работы [21] вюстит при данной температуре находится в метастабильном состоянии и при наличии слабо окислительной атмосферы преобразуется в магнетит

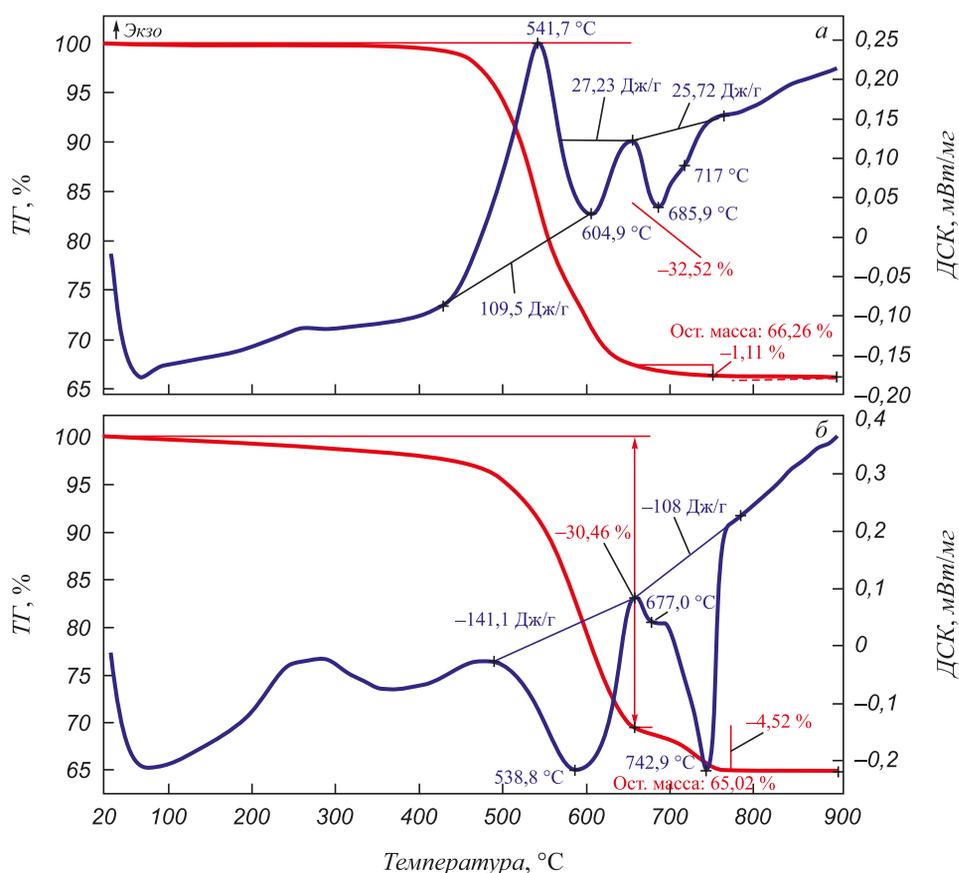
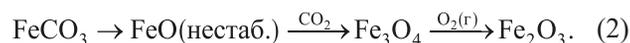


Рис. 2. Результаты ДСК и ТГ для нагревания сидерита с высоким (а) и низким (б) содержанием оксидов железа в окислительной атмосфере (воздух)

Fig. 2. DSC and TG results of the high- (a) and low-iron oxides (b) siderite heating in oxidizing atmosphere (air)

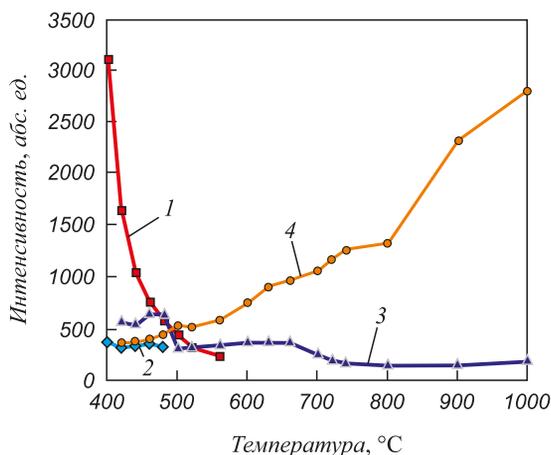


Рис. 3. Результаты высокотемпературной рентгенометрии сидерита с высоким содержанием оксидов железа:  
1 – FeCO<sub>3</sub>; 2 – (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>; 3 – (Fe, Mg)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

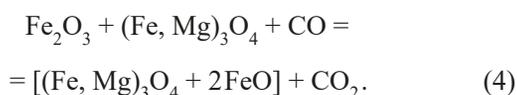
Fig. 3. High-temperature roentgenometry data for the siderite with high iron oxides content :  
1 – FeCO<sub>3</sub>; 2 – (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>; 3 – (Fe, Mg)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На дифференциальной кривой тепловых эффектов (см. рис. 2) на обеих термограммах при температуре 500 °С фиксируются экзотермические эффекты.

У образца с высоким содержанием оксида железа (рис. 2, а) экзоэффект гораздо больше, чем у образца с низким содержанием оксида железа (рис. 2, б). При этом, по данным высокотемпературной рентгенометрии (рис. 3), у образца с высоким содержанием оксида железа при данной температуре фиксируется резкое увеличение содержания гематита при одновременном снижении содержания магнезиоферрита. Вероятно, это связано с окислением части вюститита в составе магнезиоферрита до гематита и выходе гематита в самостоятельное соединение по реакции



У образца с низким содержанием оксида железа при температуре 500 °С фиксируется резкое увеличение содержания магнезиоферрита (рис. 4) при одновременном снижении содержания гематита. В данном случае, вероятно, протекает процесс восстановления гематита до вюститита и вхождение вюститита в состав магнезиоферрита по реакции



Выше температуры 500 °С на дифференциальной кривой сидерита с низким содержанием оксидов железа фиксируется эндотермический эффект, связанный с началом разложения доломита

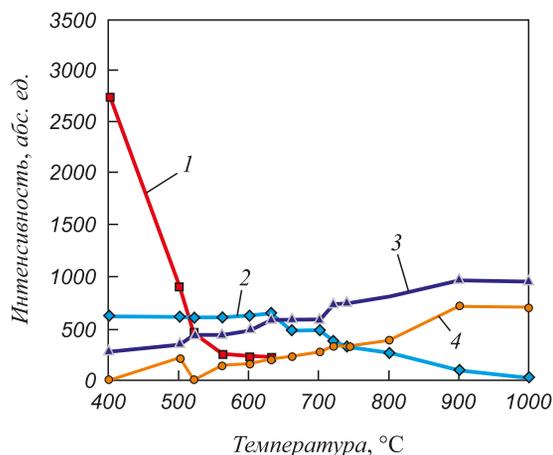
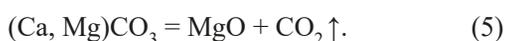


Рис. 4. Результаты высокотемпературной рентгенометрии сидерита с низким содержанием оксидов железа :  
1 – FeCO<sub>3</sub>; 2 – (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>; 3 – (Fe, Mg)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig.4. High-temperature roentgenometry data for the siderite with low iron oxides content :  
1 – FeCO<sub>3</sub>; 2 – (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>; 3 – (Fe, Mg)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На образцах сидерита со значительным содержанием оксидов железа данный эндоэффект проявляется слабо, так как он накладывается на экзотермический эффект окисления магнезиоферрита до гематита и фиксируется довольно устойчиво, только начиная с температуры 550 °С с пиком эндоэффекта при 604,9 °С.

На обеих термограммах эти процессы завершаются в области с температурой около 680 °С и далее наблюдаются эндоэффекты, связанные с завершением разложения карбоната кальция, содержащегося в доломите, что подтверждается высокотемпературными рентгенограммами. Начиная с температуры 650 °С, интенсивность рентгеновских пиков, связанных с карбонатом кальция, резко снижается.

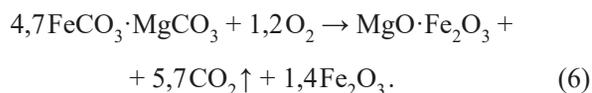
Чистый карбонат кальция начинает разлагаться при температуре 720 °С, но поскольку в данной породе наблюдаются твердые растворы карбонатов Ca, Mg и Fe, то вполне возможно, что они оказывают друг на друга термодинамическое воздействие, снижая температуру начала разложения.

Разложение чистого карбоната кальция завершается выше температуры 900 °С, поэтому на рентгенограммах с низким содержанием оксидов железа выше указанной температуры фиксируются три фазы – остатки CaCO<sub>3</sub>, магнезиоферрит MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На образцах с высоким содержанием оксидов железа, вследствие малого содержания доломита (Ca, Mg)CO<sub>3</sub>, выше температуры 600 °С в обоих образцах наблюдаются только две фазы – гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнезиоферрит MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Количество образующихся гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и магнезиоферрита MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах с высоким и малым содержанием оксидов железа в сидерите различно. Используя реакцию (1) и данные таблицы, можно рас-

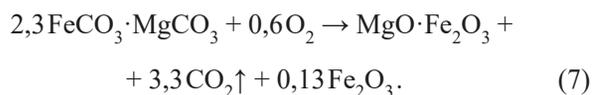
считать стехиометрические коэффициенты протекания реакции (1) в реальных сидеритах.

Реакция образования магнезиоферрита в сидеритах с высоким содержанием оксидов железа выглядит следующим образом:



Количество образующегося в таких сидеритах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  гораздо больше, чем  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , что хорошо согласуется с данными высокотемпературной рентгенографии, приведенными на рис. 3.

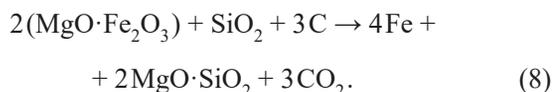
Реакция образования магнезиоферрита в сидеритах с низким содержанием оксидов железа выглядит следующим образом:



Количество образующегося в таких сидеритах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  меньше, чем  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , что хорошо согласуется с данными высокотемпературной рентгенографии, приведенными на рис. 4.

Таким образом, впервые показан и объяснен механизм разложения сидеритов и представлено описание продуктов такого разложения.

Это позволило предложить технологию, обеспечивающую разрушение магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу, что существенно облегчает их восстановительный обжиг и последующее отделение восстановленного оксида железа от силикатных продуктов восстановительного обжига. Для обеспечения отделения оксидов железа в сидеритах от основного оксида магнезия, перед восстановительным обжигом предложено вводить в сырьевую смесь кислотный оксид кремния. При этом в условиях восстановительного обжига в сидеритах, содержащих основной оксид магнезия, будет протекать реакция



В результате протекания данной реакции оксид магнезия магнезиоферрита вступает в реакцию с оксидом кремния и образует форстерит. При образовании форстерита магнезиоферрит распадается и оксид железа преобразуется в самостоятельную фазу, что облегчает его взаимодействие с углеродом и металлизацию.

**Выводы.** Определен механизм образования магнезиоферрита при нагревании в инертной атмосфере и в условиях восстановительного обжига сидеритов с высоким и низким содержанием оксидов железа.

Показано, что в результате нагрева в атмосфере инертного газа кроме магнезиоферрита образуется вюстит, который сохраняется до конца эксперимента.

Установлено, что в результате окислительного обжига сидеритов Бакальского месторождения образуется магнезиоферрит, имеющий структуру шпинели, характеризующийся высокой прочностью и термостойкостью, плохо поддающийся обогащению.

Понимание механизма разложения сидеритов Бакальского месторождения позволило разработать технологию их восстановительного обжига, облегчающую разделение полученных продуктов и заключающуюся в регулировании фазового состава силикатных составляющих восстановительного обжига, обеспечивающих распад магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу. Разработанная технология может быть использована для обеспечения качественного обогащения сидеритов Бакальского месторождения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плещенко В.И. Краткий анализ конкурентных сил на рынке металлолома в Российской Федерации // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2015. № 11. С. 64 – 67.
2. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спиринов Н.А., Шацкило В.В. Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам. – Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. – 428 с.
3. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Вязникова Е.А., Овчинникова Л.А. Новая технология переработки Бакальских сидеритов с получением железосодержащих материалов // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2016. № 6. С. 39 – 42.
4. Жунев А.Г., Юрьев Б.П., Бланк М.Э. Интенсификация процессов обжига и агломерации сидеритовых руд // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1988. № 3. С. 2 – 13.
5. Остапенко П.Е. Обогащение железных руд. – М.: Недра, 1977. – 272 с.
6. Тимесков В.А. Минералогия карбонатных руд и вмещающих их карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. – Казань: Казанский университет, 1963. – 214 с.
7. Яницкий Я.Л., Сергеев О.П. Бакальские железорудные месторождения и их генезис. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 111 с.
8. Бигеев В.А., Колесников Ю.А., Сергеев Д.С. Состояние и перспективы использования сидеритовых руд бакальского месторождения в черной металлургии // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1(13). С. 6 – 8.
9. Вусихис А.С., Гуляков В.С., Кудинов Д.З. Анализ эффективности использования бакальских сидеритов в металлургических процессах // Металлургические процессы и оборудование. 2013. № 2. С. 16 – 24.
10. Крупенин М.Т. Условия формирования сидеритонесущей бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. – 257 с.
11. Пирометаллургическая переработка комплексных руд // Л.И. Леонтьев, И.А. Ваголин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
12. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З., Шешуков О.Ю. Анализ современных методов переработки сидеритовых руд // Вестник МГТУ им. Носова. 2011. № 3. С. 49 – 52.
13. Бессмертных А.С., Бигеев В.А., Клочковский С.П. и др. Комплексная переработка сидеритовых руд с высоким содержанием оксида магнезия // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. материалов. Т.1. – М.: МИСиС, 2011. С. 70 – 72.

14. Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Вязникова Е.А. и др. Изучение механизма образования магнезиоферрита при нагреве сидеритов бакальского месторождения // Тр. Конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых: Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. – Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 88 – 91.
15. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Дудчук И.А. и др. Разработка технологии обогащения металлизированной сидеритовой руды с получением концентрата для выплавки электростали // Сталь. 2011. № 6. С. 9.
16. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Загайнов С.А. Результаты внедрения технологии окислительно-восстановительного обжига бакальских сидеритов для получения новых видов сырья для доменного и сталеплавильного производства // Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР. Т. 1. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 182 – 187.
17. Бигеев В.А., Колесников Ю.А. Прогнозирование технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидерита // Теория и технология металлургического производства. 2001. № 11. С. 30 – 36.
18. Колесников Ю.А., Буданов Б.А., Сергеев Д.С. Анализ технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидеритовой железной руды // Теория и технология металлургического производства: Межрегион. сб. науч. тр. / Под ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ им. Носова, 2014. Вып. 12. С. 32 – 37.
19. Клочковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов // Вестник МГТУ им. Носова. 2015. № 1. С. 26 – 31.
20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1967. – 184 с.
21. Luo Y.H., Zhu D.Q., Pan J., Zhou X.L. Thermal decomposition behavior and kinetics of Xinjiang siderite ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2016. Vol. 15. No. 1. P. 17 – 25.

Поступила 22 декабря 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, PP. 891–897.

## CHANGES IN PHASE COMPOSITION OF SIDERITES OF THE BAKAL DEPOSIT AT HEATING

O.Yu. Sheshukov<sup>1,2</sup>, M.A. Mikheenkova<sup>1</sup>, E.A. Vyaznikova<sup>1</sup>, A.S. Bykov<sup>1</sup>, L.B. Vedmid' <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

**Keywords:** siderites of the Bakal deposit, dolomite, magnesium oxide, magnesia-ferrite, decomposition of siderite, calorimetry and thermogravimetry, high-temperature radiometry.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-891-897

### REFERENCES

- Abstract.** The article presents the results of a study of formation mechanism of magnesia-ferrite when heated siderites of the Bakal deposit with different iron oxide content in an inert and oxidizing atmosphere. It was established that in the case of firing in an inert atmosphere, the decomposition of siderite with high iron content begins at a lower temperature and the enthalpy of such decomposition is less. This effect can be explained by the different phase composition of the samples. The main phases formed under conditions of oxidative firing are hematite and magnesia-ferrite. The amount of hematite and magnesia-ferrite produced in the samples with different iron oxide content during firing in an oxidizing atmosphere is different. Siderite with high content of iron oxides contains more hematite in the firing products than magnesia-ferrite, and siderite with a low content of iron oxides contains more magnesia-ferrite in the firing products than hematite. Formed under conditions of oxidative firing magnesia-ferrites are solid solutions and differ in the degree of substitution of iron and magnesium ions. In siderites with high content of iron oxides, the degree of substitution of magnesium ions with iron ions is greater than in samples with a low content of iron oxides. Since the siderites of the Bakal deposit are poor ore formations, the considerable amount of magnesia-ferrite formed in them during firing makes it difficult to separate silicate and iron-oxide firing products by traditional enrichment methods. Wustite in the products of oxidative firing is not detected, because under these conditions it is in a metastable state and in the presence of a weakly oxidizing atmosphere is converted into magnetite. The scientific novelty is the explanation of the mechanism of siderite decomposition and the description of products of such decomposition. Understanding of the mechanism of decomposition of siderite from the Bakal deposit made it possible to develop the technology of reductive firing of siderite to facilitate separation of its products, and which consists in the regulation of the phase composition of silicate products of reductive firing, ensuring the collapse of magnesia-ferrite and output of iron oxide in a separate phase. The developed technology can be used to provide high-quality enrichment of siderite from the Bakal deposit.
1. Pleshchenko V.I. Short analysis of competitive forces in the Russian market of scrap metal. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2015, no. 11, pp. 64–67. (In Russ.).
  2. Yur'ev B.P., Melamud S.G., Spirin N.A., Shatsillo V.V. *Tekhnologicheskie i teplotekhnicheskie osnovy podgotovki sideritovykh rud k metallurgicheskim peredelam* [Technology and thermotechnical bases of preparation of siderite ores for metallurgical processing]. Ekaterinburg: OOO AMK "Den' RA", 2016, 428 p. (In Russ.).
  3. Mikheenkova M.A., Sheshukov O.Yu., Vyaznikova E.A., Ovchinnikova L.A. New technology of processing of the Bakal siderites with receiving ferrous materials. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2016, no. 6, pp. 39–42. (In Russ.).
  4. Zhunev A.G., Yur'ev B.P., Blank M.E. Intensification of processes of firing and agglomeration of siderite ores. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 1988, no. 3, pp. 2–13. (In Russ.).
  5. Ostapenko P.E. *Obogashchenie zheleznykh rud* [Iron ore enrichment]. Moscow: Nedra, 1977, 272 p. (In Russ.).
  6. Timeskov V.A. *Mineralogiya karbonatnykh rud i vmeshchayushchikh ikh karbonatnykh porod Bakal'skogo zhelezorudnogo mestorozhdeniya na Yuzhnom Urale* [Mineralogy of carbonate ores and containing them carbonate rocks of the Bakal deposit in South Ural]. Kazan: Kazanskii universitet, 1963, 214 p. (In Russ.).
  7. Yanitskii Ya.L., Sergeev O.P. *Bakal'skie zhelezorudnye mestorozhdeniya i ikh genesis* [Bakal iron ore deposits and their genesis]. Moscow: izd-vo AN SSSR, 1962, 111 p. (In Russ.).
  8. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A., Sergeev D.S. State and perspectives of the use of siderite ores of the Bakal deposit in ferrous metallurgy. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2013, no. 1(13), pp. 6–8. (In Russ.).
  9. Vusikhin A.S., Gulyakov V.S., Kudinov D.Z. Analysis of the efficiency of the Bakal siderites in metallurgical processes. *Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie*. 2013, no. 2, pp. 16–24. (In Russ.).

10. Krupenin M.T. *Usloviya formirovaniya sideritonosnoi bakal'skoi svity nizhnego rifeya (Yuzhnyi Ural)* [Conditions for the formation of siderionous Bakal suite of the Lower Riphean (South Urals)]. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, 1999, 257 p. (In Russ.).
  11. Leont'ev L.I., Vatolin I.A., Shavrin S.V., Shumakov I.S. *Piro-metallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
  12. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Kudinov D.Z., Sheshukov O.Yu. Analysis of modern processing methods of siderite ores. *Vestnik MGTU im. Nosova*. 2011, no. 3, pp. 49–52. (In Russ.).
  13. Bessmertnykh A.S., Bigeev V.A., Klochkovskii S.P. etc. Complex processing of siderite ores with a high content of magnesium oxide. In: *VIII Kongress obogatitelei stran SNG: sb. materialov. T. 1* [8th Congress of Dressers of the CIS Countries: Collection of materials]. Moscow: MISiS, 2011, pp. 70–72. (In Russ.).
  14. Sheshukov O.Yu., Mikheenkova M.A., Vyaznikova E.A., Bykov A.S., Vedmid' L.B. Study of the formation mechanism of the magnesia-ferri-ferite when heating siderites of the Bakal deposit. In: *Trudy Kongressa s mezhdun. uch. i konf. molodykh uchenykh: Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy* [Works of the Congress with the Int. Participation and Conference of Young Scientists "Basic Researches and Applied Developments of Processing and Utilization of Technogenic Wastes"]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2017, pp. 88–91. (In Russ.).
  15. 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, vol. 41, no. 6, p. 492–498.
  16. Melamud S.G., Shatsillo V.V., Zagainov S.A. Results of implementation of technology of oxidizing recovery firing of the Bakal siderites for receiving new types of raw materials for blast-furnace and steel-smelting production. In: *Problemy i perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR. T. 1* [Problems and perspectives of development of metallurgy and mechanical engineering with the use of completed fundamental research works and RTD. Vol. 1]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2011, pp. 182–187. (In Russ.).
  17. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A. Forecasting of technological parameters of converter smelting with siderite use. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2001, no. 11, pp. 30–36. (In Russ.).
  18. Kolesnikov Yu.A., Budanov B.A., Sergeev D.S. Analysis of technological parameters of converter smelting with the use of siderite iron ore. In: *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva: mezhhregion. sb. nauch. tr.* [Theory and technology of metallurgical production: the interregional collection of scientific works]. Kolokol'tsev V.M. ed. Magnitogorsk: MGTU im. Nosova. 2014, Issue 12, pp. 32–37. (In Russ.).
  19. Klochkovskii S.P., Smirnov A.N., Savchenko I.A. Development of physical and chemical bases of complex use of high-magnesia siderites. *Vestnik MGTU im. Nosova*. 2015, no. 1, pp. 26–31. (In Russ.).
  20. *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Short reference book of physical and chemical sizes]. Mishchenko K.P., Ravdel' A.A. eds. Leningrad: Khimiya, 1967, 184 p. (In Russ.).
  21. Luo Y.H., Zhu D.Q., Pan J., Zhou X.L. Thermal decomposition behavior and kinetics of Xinjiang siderite ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016, vol. 15, no. 1, pp. 17–25.
- Acknowledgements.** The work was performed on the equipment of the Ural-M Collective Center.
- Information about the authors:**
- O.Yu. Sheshukov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals"
- M.A. Mikheenkova**, Senior Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals"
- E.A. Vyaznikova**, Senior Engineer of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals" (vjaznikova@mail.ru)
- A.S. Bykov**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Melts
- L.B. Vedmid'**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Statics and Process Kinetics

Received December 22, 2017

УДК 519.237: 669.018.25

## РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ НАПЛАВКИ ДЕТАЛЕЙ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ИЗНОСА

*Гусев А.И., аспирант кафедры материаловедения, литейного и сварочного  
производства (allxx85@mail.ru)*

*Усольцев А.А., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного  
производства (a.us\_@rambler.ru)*

*Козырев Н.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения, литейного  
и сварочного производства (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)*

*Кибко Н.В., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного  
производства (krivicheva\_nv@mail.ru)*

*Бащенко Л.П., к.т.н., старший преподаватель кафедры теплоэнергетики и экологии,  
ответственный секретарь редакции журнала «Известия вузов. Черная металлургия»  
(luda.baschenko@gmail.com)*

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

**Аннотация.** Разработана и исследована порошковая проволока для наплавки абразивно-изнашивающихся изделий системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo типа А по классификации МИС. Исследования в лабораторных условиях осуществляли по следующей схеме: многослойную наплавку образцов проводили с предварительным подогревом пластин до 350 °С и последующим (после наплавки) замедленным охлаждением. Наплавку осуществляли сварочным трактором ASAW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки на пластины из стали 09Г2С в шесть слоев. В состав проволоки взамен аморфного углерода вводили углеродфторсодержащую пыль, содержащую: 21–46 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 18–27 % F; 8–15 % Na<sub>2</sub>O; 0,4–6,0 % K<sub>2</sub>O; 0,7–2,3 % CaO; 0,5–2,5 % SiO<sub>2</sub>; 2,1–3,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,5–30,2 % C<sub>общ</sub>; 0,07–0,90 % MnO; 0,06–0,90 % MgO; 0,09–0,19 % S; 0,10–0,18 % P. В качестве наполнителя использовали порошкообразные материалы: порошок железа марки ПЖВ1 по ГОСТ 9849–86, порошок ферросилиция марки ФС 75 по ГОСТ1415–93, порошок высокоуглеродистого феррохрома марки ФХ900А по ГОСТ 4757–91, порошок углеродистого ферромарганца ФМн 78(А) по ГОСТ 4755–91, порошок никеля ПНК-1Л5 по ГОСТ 9722–97, порошок ферромolibдена марки ФМо60 по ГОСТ 4759–91, порошок феррованадия марки ФВ50У 0,6 по ГОСТ 27130–94, порошок кобальта ПК-1У по ГОСТ 9721–79, порошок вольфрамовый ПВН ТУ 48-19-72–92. Исследования наплавленного слоя показали, что в полученных пределах углерод, хром, молибден, никель, марганец и в незначительной мере ванадий одновременно увеличивают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов. Повышение концентрации вольфрама несколько увеличивает твердость наплавленного металла, однако при этом снижается износостойкость. Низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрошивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в ней образуются дополнительные трещины, способствующие дополнительному износу матрицы. Введение в состав шихты кобальта не оказывает заметного влияния на твердость и абразивный износ наплавленного слоя, что связано с получением более вязкой, но менее твердой матрицы. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный. По результатам проведенного многофакторного корреляционного анализа определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co.

**Ключевые слова:** порошковая проволока, наплавка, износостойкость, твердость, наплавочные материалы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-898-906

Повышение работоспособности деталей и узлов, работающих в условиях ударно-абразивного износа, путем электродуговой наплавки является важнейшим резервом увеличения объема производства продукции и экономии металла за счет продления срока службы оборудования. Разработка новых материалов, значительно повышающих износостойкость таких деталей, и использование технологии их восстановления являются весьма важными и актуальными задачами [1–14]. Одним из основных вопросов при разработке нового

наплавочного материала является выбор системы легирования сплава, при котором необходимо учитывать условия работы детали, стоимость наплавочного материала, результаты испытания различных материалов в лабораторных и натуральных условиях, а также характер и твердость различных фаз, их количество и т.д. Благодаря оптимально подобранному способу легирования наплавленные покрытия обладают высокой твердостью, абразивной и ударно-абразивной износостойкостью.

В настоящее время для легирования материалов, используемых в условиях абразивного износа, в основном используются наплавочные материалы (сплавы на железоуглеродистой основе), содержащие хром, марганец, никель. В сочетании с перечисленными элементами в наплавочные материалы также вводят карбидообразующие элементы: вольфрам, ванадий, титан, молибден. Широкое распространение для наплавки абразивно-изнашивающихся изделий получили наплавочные проволоки систем Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo типа А и В по классификации МИС [15 – 18]. Исследования проводили в лабораторных условиях: изучали многослойную наплавку образцов с предварительным подогревом пластин до 350 °С и последующим (после наплавки) замедленным охлаждением. Наплавку осуществляли сварочным трактором ASAW-1250 с использованием изготовленной порошковой проволоки на пластины. В состав ряда образцов проволоки вводили никель, кобальт, вольфрам. Аморфный углерод заменили на углеродфторсодержащую пыль следующего химического состава: 21 – 46 %  $Al_2O_3$ ; 18 – 27 % F; 8 – 15 %  $Na_2O$ ; 0,4 – 6,0 %  $K_2O$ ; 0,7 – 2,3 % CaO; 0,5 – 2,5 %  $SiO_2$ ; 2,1 – 3,3 %  $Fe_2O_3$ ; 12,5 – 30,2 %  $C_{общ}$ ; 0,07 – 0,90 % MnO; 0,06 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,19 % S; 0,10 – 0,18 % P. Дисперсность такого материала позволяет проводить хорошее смешение с металлической составляющей шихты порошковой проволоки. Наплавку осуществляли на пластины из стали 09Г2С в шесть слоев.

Изготовление проволоки проводили на лабораторной машине. Диаметр изготовленной проволоки 5 мм, оболочка выполнена из ленты Ст3. В качестве наполнителя использовали порошкообразные материалы: порошок железа марки ПЖВ1 по ГОСТ 9849 – 86, порошок ферросилиция марки ФС 75 по ГОСТ 1415 – 93, порошок высокоуглеродистого феррохрома марки ФХ900А по ГОСТ 4757 – 91, порошок углеродистого ферромарганца ФМн 78(А) по ГОСТ 4755 – 91, порошок никеля ПНК-1Л5 по ГОСТ 9722 – 97, порошок ферромолибдена марки ФМо60 по ГОСТ 4759 – 91, порошок феррованадия марки ФВ50У 0,6 по ГОСТ 27130 – 94, порошок кобальта ПК-1У по ГОСТ 9721 – 79, порошок вольфрамовый ПВН ТУ 48-19-72 – 92.

Химический состав наплавленного металла определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре XRF-1800 и атомно-эмиссионным методом на спектрометре ДФС-71 (табл. 1). Измерение твердости исследуемых образцов выполняли по методу Роквелла в соответствии с требованиями ГОСТ 9013 – 59.

Металлографические исследования микрошлифов осуществляли с помощью оптического микроскопа OLYMPUSGX-51 в светлом поле в диапазоне увеличений 100 – 1000 после травления поверхности образцов в 4 %-ном растворе азотной кислоты (рис. 1). Величину зерна определяли по ГОСТ 5639 – 82 при увеличении 100. Дисперсность мартенсита оценивали при сопоставлении структуры с эталонами соответствующих

шкал и размеров игл мартенсита с данными таблицы № 6 ГОСТ 8233 – 56. Длину игл мартенсита определяли с помощью пакета прикладных программ для металлографических исследований SiamsPhotolab 700. Исследования продольных образцов наплавленного слоя на наличие неметаллических включений проводили по ГОСТ 1778 – 70. Полированную поверхность изучали при увеличении 100 с помощью металлографического микроскопа ЛабоМет-1И.

Скорость истирания наплавленного слоя опытных образцов определяли путем проведения испытаний на износ на машине 2070 СМТ-1 по схеме диск–колодка со следующими параметрами: диапазон измерения частоты вращения вала нижнего образца (диапазон А) 75 – 750 мин<sup>-1</sup>; диапазон измерения момента трения (диапазон I) 1 – 10 Н·м.

Металлографические исследования (табл. 2) показали, что микроструктура наплавленного слоя порошковой проволокой системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co состоит из мартенсита, формирующегося внутри границ бывшего аустенитного зерна, аустенита остаточного, присутствующего в небольшом количестве в виде отдельных островков, и тонких прослоек δ-феррита, располагающегося по границам бывших зерен аустенита. При отсутствии хрома – структура феррито-перлитная.

Считается, что наиболее благоприятными основами для износостойких сплавов при восстановлении деталей оборудования являются мартенситная и аустенитная. При этом, в зависимости от общего строения сплава и наличия избыточных фаз, в разных случаях предпочтительной может оказаться та или другая основа. Совмещение этих двух основ (мартенсита с определенным количеством аустенита) может обеспечить наиболее благоприятное сочетание свойств наплавленного сплава.

С увеличением содержания углерода в сплаве возрастает количество остаточного аустенита, а также карбидов и карбидная неоднородность. При высоком содержании хрома в сплаве (кроме образования специальных карбидов хрома) происходит упрочнение хромом аустенита и мартенсита. Хром, как и углерод, в целом способствует повышению не только твердости, но и износостойкости металла.

Введение разного количества марганца и никеля в состав наплавочных материалов позволяет менять содержание остаточного аустенита, который, в свою очередь, может по-разному влиять на износостойкость материалов. Марганец и никель сходны в том отношении, что они оба растворяются в аустените, увеличивают его устойчивость и способствуют тем самым росту количества остаточного аустенита. Никель не входит в состав карбидов и в основном легирует в твердый раствор (основу). Марганец содержится как в твердом растворе, так, частично, и в карбидах. С повышением количества марганца в материале возрастает склонность к росту зерна при нагреве, что неблагоприятно сказывается на

**Химический состав наплавленных слоев**

*Table 1. Chemical composition of the deposited layers*

Образец	Содержание элемента, %													
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	W	Ti	V	S	P
Г5	0,40	0,72	0,84	5,26	0,52	0,42	0,020	0,100	0,07	0,001	0,003	0,050	0,037	0,025
Г6	0,45	0,80	0,77	4,98	0,50	0,56	0,020	0,110	0,07	0,001	0,005	0,040	0,044	0,023
Г7	0,27	0,78	0,77	5,50	0,48	0,61	0,020	0,080	0,10	0,001	0,001	0,040	0,042	0,019
Г8	0,38	0,62	0,80	4,98	0,47	0,82	0,020	0,090	0,07	0,001	0,020	0,040	0,038	0,020
Г9	0,19	0,77	0,61	4,17	0,38	0,34	0,108	0,051	0,07	0,001	0,012	0,020	0,054	0,024
Г10	0,19	0,63	0,65	4,06	0,38	0,30	0,066	0,056	0,08	0,001	0,024	0,030	0,056	0,019
Г11	0,20	0,59	0,61	4,12	0,38	0,30	0,031	0,121	0,06	0,001	0,007	0,020	0,049	0,019
Г12	0,20	0,64	0,60	4,03	0,39	0,30	0,052	0,199	0,08	0,001	0,020	0,030	0,058	0,021
Г13	0,20	0,59	0,56	0,01	0,33	0,30	0,019	0,053	0,10	7,740	0,005	0,005	0,072	0,017
Г14	0,20	0,55	0,49	0,01	0,34	0,26	0,025	0,071	0,09	7,420	0,001	0,010	0,048	0,014
Г15	0,20	0,58	0,52	0,01	0,34	0,28	0,057	0,071	0,09	7,550	0,003	0,010	0,038	0,014
Г16	0,21	0,55	0,52	0,01	0,35	0,27	0,054	0,061	0,08	7,650	0,001	0,020	0,036	0,017
Г131	0,26	0,78	1,49	7,10	0,39	0,32	0,082	0,001	0,07	0,001	0,010	0,020	0,033	0,009
Г141	0,22	0,73	1,38	5,95	0,32	0,29	0,095	0,001	0,09	0,001	0,033	0,030	0,029	0,014
Г151	0,26	0,75	1,23	6,30	0,32	0,30	0,085	0,001	0,09	0,001	0,003	0,020	0,034	0,012
Г161	0,26	0,75	1,16	6,06	0,34	0,30	0,077	0,001	0,09	0,001	0,024	0,040	0,033	0,016
Г17	0,13	0,56	0,91	3,94	0,25	0,26	0,020	0,003	0,08	0,030	0,001	0,006	0,033	0,017
Г18	0,17	0,61	1,20	6,00	0,37	0,39	0,014	0,002	0,10	0,025	0,002	0,006	0,033	0,015
Г19	0,17	0,54	1,19	5,90	0,37	0,38	0,009	0,002	0,01	1,640	0,002	0,002	0,033	0,015
Г20	0,10	0,49	0,92	4,15	0,23	0,25	0,009	0,004	0,09	0,025	0,001	0,030	0,033	0,017
Г21	0,19	0,54	1,15	6,21	0,38	0,40	0,007	0,002	0,09	0,025	0,002	0,040	0,031	0,015
Г22	0,23	0,67	0,94	4,18	0,40	0,27	0,030	0,013	0,07	0,040	0,001	0,005	0,029	0,016
Г23	0,28	0,61	0,93	3,57	0,39	0,27	0,020	0,020	0,07	4,660	0,001	0,003	0,032	0,015
Г24	0,21	0,78	1,01	4,12	0,37	0,26	0,00	0,190	0,07	0,080	0,001	0,008	0,030	0,015

его свойствах (увеличивается хрупкость). Легирование наплавочных материалов вольфрамом и ванадием приводит к образованию карбидов, что повышает их износостойкость. К тому же вольфрам, находясь в твердом растворе, в некоторой степени увеличивает устойчивость аустенита.

Анализ полученных результатов показал, что степень влияния различных химических элементов на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов разная. В исследуемых пределах углерод, хром, молибден, никель, марганец и в незначительной мере ванадий одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов (рис. 2 – 7).

При исследовании влияния вольфрама и кобальта на свойства наплавленного слоя (рис. 8, 9) установлено, что повышение концентрации вольфрама несколько увеличивает твердость наплавленного металла, однако при этом снижается износостойкость. Это, по-видимо-

му, связано с высокопрочной твердой мартенситной матрицей, в которую «вмонтированы» более твердые карбиды вольфрама. Низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрошивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в ней образуются трещины, способствующие дополнительному износу матрицы.

Введение в состав шихты кобальта не оказывает заметного влияния на твердость и абразивный износ наплавленного слоя, что связано с получением более вязкой, но менее твердой матрицы. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный. Следует также отметить, что влияние вольфрама на твердость наплавленного слоя и скорость износа образцов, в первую очередь, связано со структурой металлической матрицы, причем замена мартенситной структуры

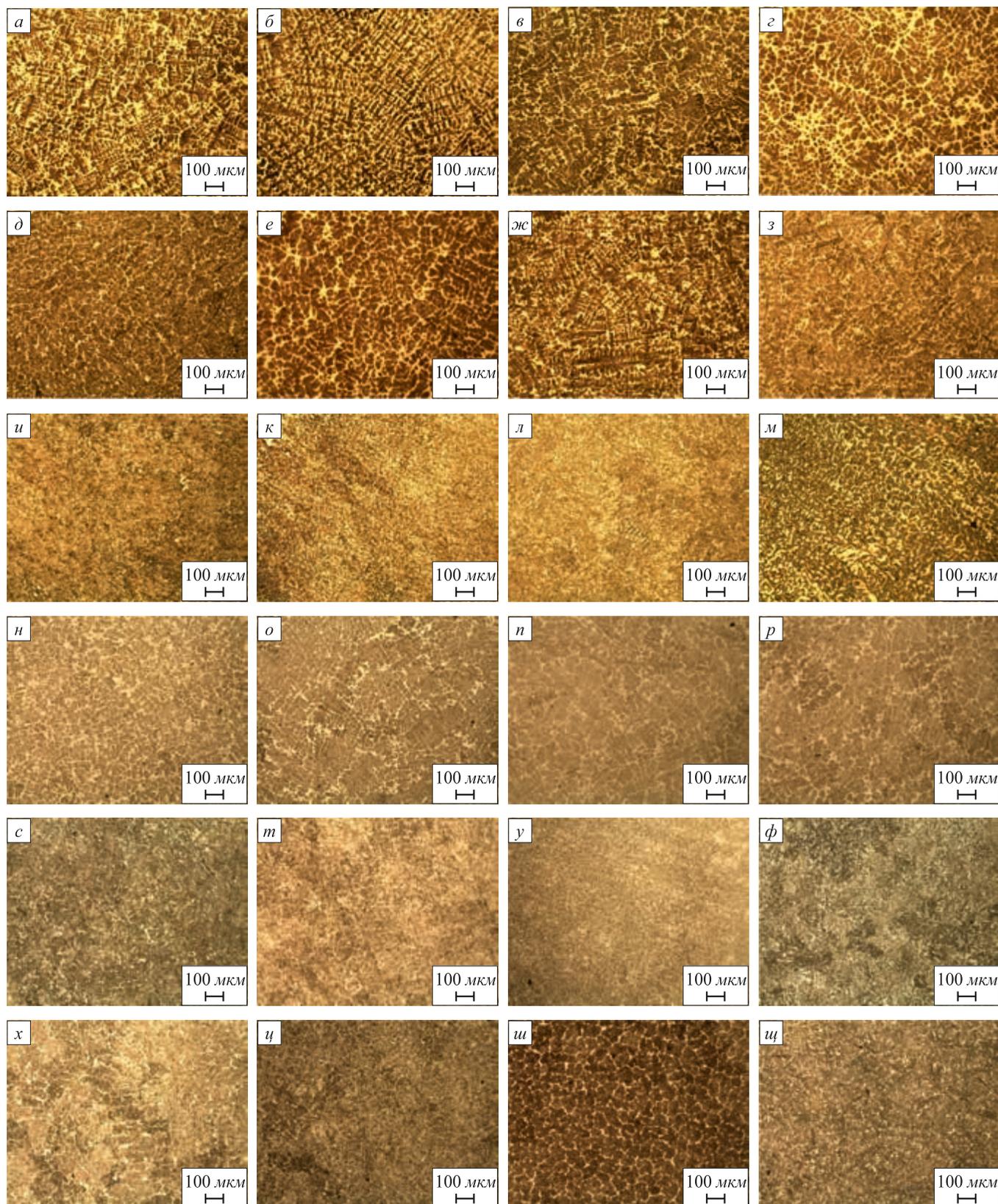


Рис. 1. Микроструктура образцов наплавленного слоя:  
*a – м – Г5 – Г16; н – Г131; о – Г141; п – Г151; р – Г161; с – щ – Г17 – Г24*

Fig. 1. Microstructure of the samples of deposited layer:  
*a – м – Г5 – Г16; н – Г131; о – Г141; п – Г151; р – Г161; с – щ – Г17 – Г24*

Т а б л и ц а 2

Характеристики наплавленного металла

Table 2. Properties of the deposited metal

Образец	Структура	Величина зерна аустенита	HRC	Скорость истирания, г/об
Г5	Мартенсит	7	49,0	0,0000140
Г6	Мартенсит	6 и 7	52,0	0,0000056
Г7	Мартенсит	6	50,0	0,0000710
Г8	Мартенсит	6 и 7	52,0	0,0000140
Г9	Мартенсит	6 и 7	44,5	0,0000710
Г10	Мартенсит	6 и 7	42,5	0,0000390
Г11	Мартенсит	6 и 7	42,5	0,0000440
Г12	Мартенсит	6 и 7	37,0	0,0000730
Г13	Феррито-перлитная	5 и 6	22,5	0,0002060
Г14	Феррито-перлитная	6	25,5	0,0000480
Г15	Феррито-перлитная	5	22,0	0,0000360
Г16	Феррито-перлитная	6	26,0	0,0000390
Г131	Мартенсит	7	55,0	0,0000280
Г141	Мартенсит	7	41,0	0,0000550
Г151	Мартенсит	7	45,0	0,0000074
Г161	Мартенсит	7	45,0	0,0000340
Г17	Мартенсит	6 – 7;	40,0	0,0000280
Г18	Мартенсит	6	45,0	0,0000540
Г19	Мартенсит	6	49,0	0,0000430
Г20	Мартенсит	6 – 7;	38,0	0,0001420
Г21	Мартенсит	6	48,0	0,0000550
Г22	Мартенсит	6	43,0	0,0000330
Г23	Мартенсит	6 – 7;	49,0	0,0000650
Г24	Мартенсит	6 – 7;	42,0	0,0000300

в наплавленном слое на феррито-перлитную также не оказало большого положительного влияния на износостойкость.

Оценку влияния химического состава порошковых проволок на скорость износа и твердость наплавленного слоя проводили математико-статистическими методами, которые позволяют изучить закономерности изменения результирующего показателя в зависимости от поведения различных факторов по методикам, изложенным в работах [19 – 21].

Для проведения анализа были определены факторы, которые оказывают воздействие на изучаемый показатель, и отобраны наиболее существенные из них (см. табл. 1, 2). После этого выполнена проверка исходной информации на достоверность, однородность,

соответствие закону нормального распределения. Далее построена математическая модель многофакторной системы. Поскольку в приведенных системах имеют место независимые факторные признаки, используется детерминированный факторный анализ.

По результатам вычислений получены зависимости, адекватность которых фактическим значениям проверена по показателю средней ошибки аппроксимации:

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

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

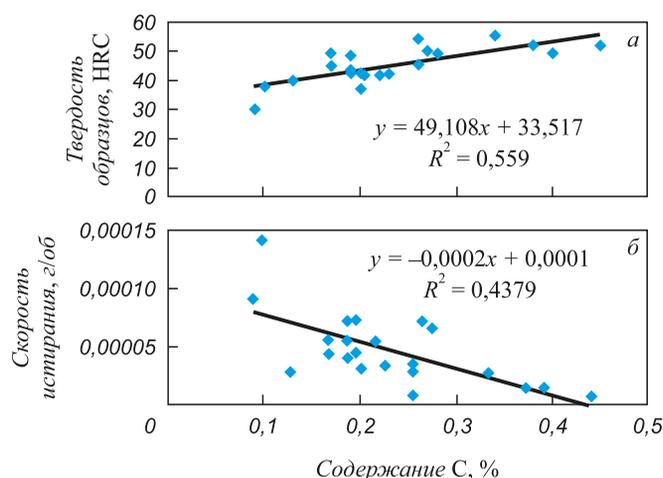


Рис. 2. Влияние содержания углерода на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 2. Influence of carbon content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

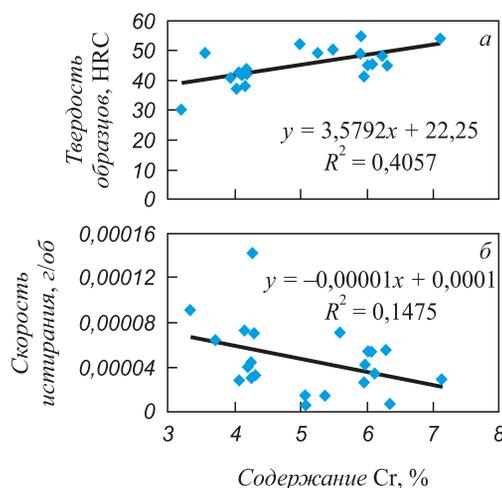


Рис. 3. Влияние содержания хрома на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 3. Influence of chromium content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

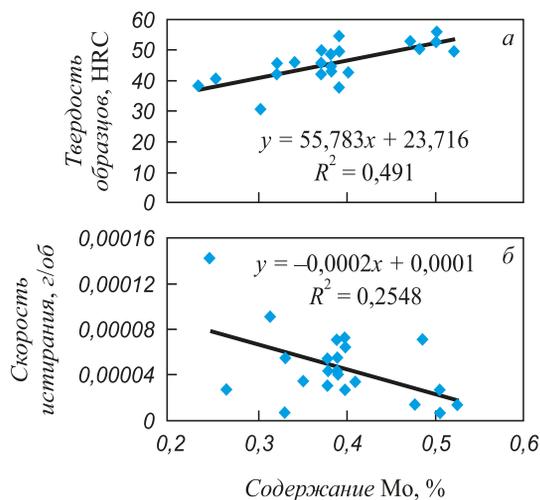


Рис. 4. Влияние содержания молибдена на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 4. Influence of molybdenum content on hardness and speed abrasion rate of the deposited layer

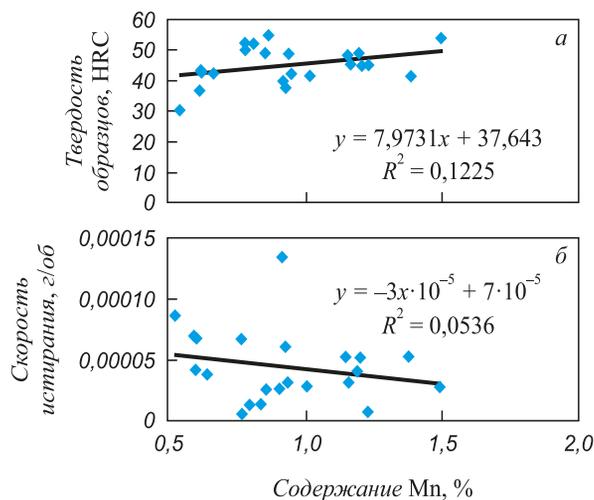


Рис. 6. Влияние содержания марганца на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 6. Influence of manganese content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

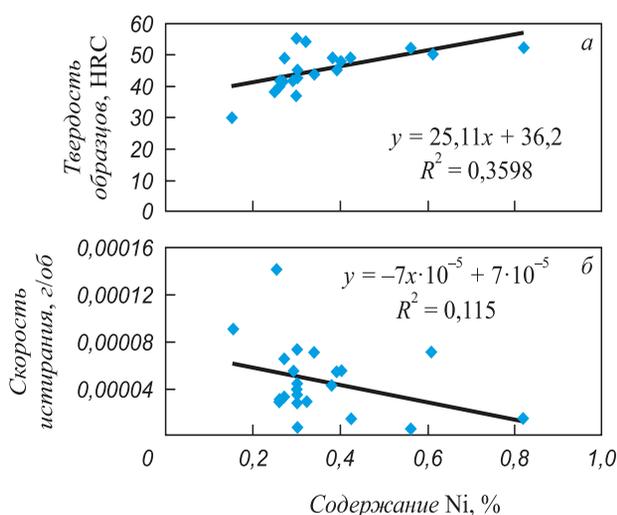


Рис. 5. Влияние содержания никеля на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 5. Influence of nickel content on hardness and speed abrasion rate of the deposited layer

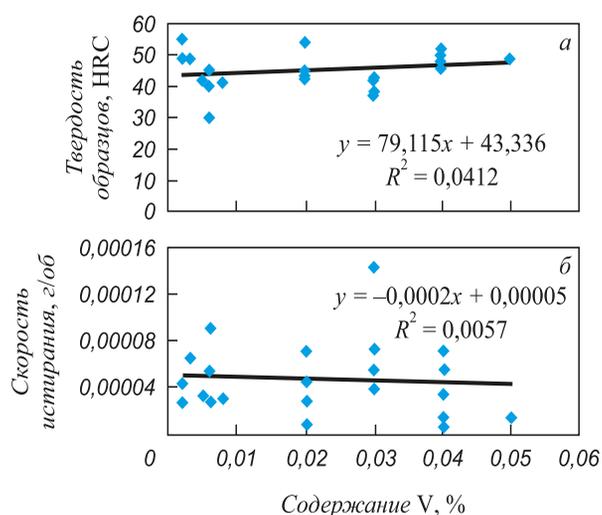


Рис. 7. Влияние содержания ванадия на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 7. Influence of vanadium content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

Зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co, полученные в результате проведенного анализа, приведены ниже.

• Твердость наплавленного слоя:

$$\begin{aligned} \text{HRC} = & 35,884 + 22,840\text{C} + 11,079\text{Si} - 15,903\text{Mn} + \\ & + 4,785\text{Cr} + 10,118\text{Mo} + 1,399\text{Ni} - 38,964\text{Al} - \\ & - 24,126\text{Co} - 65,841\text{Cu} - 0,057\text{W} + 17,887\text{Ti} - \\ & - 76,116\text{V} - 76,351\text{S} - 239,206\text{P} \end{aligned}$$

(ошибка аппроксимации составляет 4,2 %);

• Скорость износа образцов (И):

$$\begin{aligned} \text{И} = & -0,00025 - 0,00034\text{C} + 0,000171\text{Si} + \\ & + 0,000144\text{Mn} - 0,000008\text{Cr} - 0,00014\text{Mo} + \\ & + 0,0000308\text{Ni} - 0,00076\text{Al} - 0,000088\text{Co} + \\ & + 0,000227\text{Cu} + 0,0000074\text{W} + 0,00017\text{Ti} + \\ & + 0,000633\text{V} + 0,002836\text{S} + 0,005644\text{P} \end{aligned}$$

(ошибка аппроксимации составляет 8,14 %).

Вычисленные значения средней ошибки аппроксимации свидетельствуют о том, что полученные зависимости являются адекватными и их можно использовать для определения результирующих показателей.

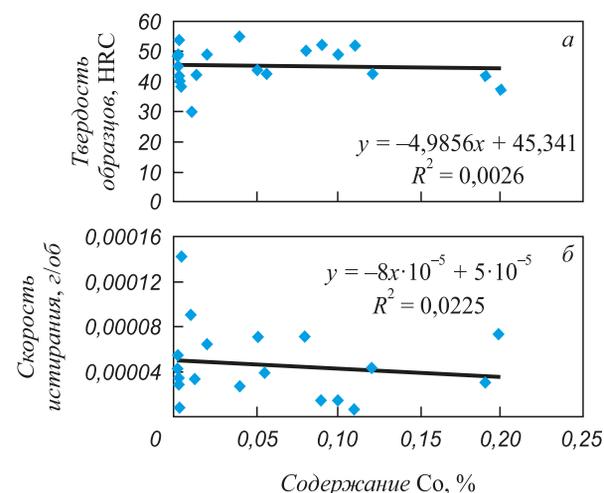
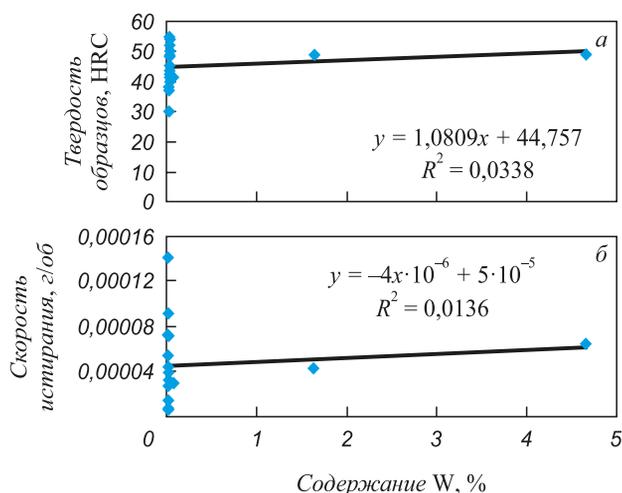


Рис. 8. Влияние содержания вольфрама на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Рис. 9. Влияние содержания кобальта на твердость и скорость истирания наплавленного слоя

Fig. 8. Influence of tungsten content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

Fig. 9. Influence of cobalt content on hardness and abrasion rate of the deposited layer

Полученные функциональные зависимости были использованы для прогнозирования твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла, а результаты исследований использованы при разработке порошковой проволоки, защищенной патентом РФ [22].

**Выводы.** В исследуемых пределах углерод, хром, молибден, никель, марганец и в незначительной мере ванадий одновременно повышают твердость наплавленного слоя и уменьшают скорость износа образцов. Установлено, что повышение концентрации вольфрама несколько увеличивает твердость наплавленного металла, однако при этом снижается износостойкость. Показано, что низкая вязкость матрицы не позволяет удерживать на поверхности карбиды вольфрама, в результате чего износ осуществляется не по схеме равномерного истирания поверхности, а по схеме выкрашивания высокопрочных частиц карбидов из матрицы, в результате чего в ней образуются дополнительные трещины, способствующие дополнительному износу матрицы. Показано, что введение в состав шихты кобальта не оказывает заметного влияния на твердость и абразивный износ наплавленного слоя, что связано с получением более вязкой, но менее твердой матрицы. В случае отсутствия твердых частиц карбидов, вмонтированных в матрицу, эффект от введения кобальта отрицательный. По результатам проведенного многофакторного корреляционного анализа были определены зависимости твердости наплавленного слоя и его износостойкости от массовой доли элементов, входящих в состав порошковых проволок системы Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co. Полученные зависимости могут быть использованы для прогнозирования твердости наплавленного слоя и его износостойкости при изменении химического состава наплавленного металла.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kirchgaßner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact // *Wear Journal*. 2008. Vol. 265. No. 5 – 6. P. 772 – 779.
2. Тепляшин М.В., Комков В.Г. Исследование влияния легирующих элементов на износостойкость в сплавах, предназначенных для электрошлаковой наплавки бил молотковых мельниц // *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1554 – 1561.
3. Тепляшин М.В., Комков В.Г., Стариенко В.А. Разработка экономнолегированного сплава для восстановления бил молотковых мельниц // *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1543 – 1549.
4. Чейлях Я.А., Чигарев В.В. Разработка состава экономнолегируемой Fe–Cr–Mn наплавленной износостойкой стали с регулированием содержания и метастабильности аустенита // *Вестник Приазовского государственного технического университета*. Серия: Технические науки. 2011. № 22. С. 103 – 108.
5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron // *Welding International*. 2008. Vol. 22. P. 796 – 800.
6. Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling // *Welding International*. 2005. Vol. 20. P. 961 – 976.
7. Li R., He D.Y., Zhou Z. etc. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings // *Surface Engineering*. 2014. Vol. 30. P. 784 – 790.
8. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W. etc. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance // *Surface Engineering*. 2016. Vol. 46. P. 1 – 7.
9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A. etc. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium – carbon austenite // *Welding International*. 2015. Vol. 29. P. 819 – 822.
10. Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy // *Materials Science and Technology*. 2014. Vol. 30. No. 3. P. 316 – 322.
11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC – Co composite hard coatings // *Surface Engineering*. 1997. Vol. 13. No. 3. P. 247 – 250.
12. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems // *Materials Technology*. 1999. Vol. 14. P. 126 – 129.
13. Hardell J., Yousfi A., Lund M. etc. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel // *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014. Vol. 8. No. 2. P. 90 – 97.

14. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D. etc. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels // *Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. No. 4. P. 320 – 327.
15. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974 – 768 с.
16. Гусев А.И., Козырев Н.А., Кибко Н.В. и др. Изучение структуры и свойств металла, наплавленного порошковой проволокой системы Fe – C – Si – Mn – Cr – Mo – Ni – V – Co // *Актуальные проблемы в машиностроении*. 2017. Т. 4. № 2. С. 113 – 119.
17. Гусев А.И., Кибко Н.В., Попова М.В. и др. Наплавка порошковыми проволоками систем C – Si – Mn – Mo – V – B и C – Si – Mn – Cr – Mo – V деталей горнорудного оборудования // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 4. С. 318 – 323.
18. Gusev A.I., Kibko, Kozyrev N.A. etc. A study on the properties of the deposited metal by flux cored wires 40GMFR and 40H3G2MF // *IOP Conf. Series: Materials N V Science and Engineering*. 2016. No. 150. P. 012033.
19. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. – М.: Высшая школа, 1999. – 576 с.
20. Вентцель Е.С., Овчаров Л.А. Теория вероятностей и ее инженерные приложения. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.
21. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 2003. – 479 с.
22. Пат. 2641590 МПК8B23 K35/36 В 23 K35/36. Порошковая проволока / Н.А. Козырев, А.И. Гусев, Г.В. Галевский и др.; заявл. 22.06.2016; опубл. 27.12.2017. Бюл. № 2.

Поступила 12 февраля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, PP. 898–906.

## DEVELOPMENT OF FLUX-CORED WIRE FOR SURFACING OF PARTS OPERATING UNDER CONDITIONS OF WEAR

**A.I. Gusev, A.A. Usol'tsev, N.A. Kozyrev, N.V. Kibko, L.P. Bashchenko**

**Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia**

**Keywords:** flux-cored wire, surfacing, wear resistance, hardness, surfacing materials.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-898-906

### REFERENCES

- Abstract.** Powder wire for surfacing of abrasive-wearing products of Fe–C–Si–Mn–Cr–Ni–Mo system (type A according to IIW classification) was developed and investigated. Studies in laboratory conditions were performed according to the following scheme: multilayer surfacing of the samples was carried out with preheating of plates up to 350 °C and subsequent slow cooling (after surfacing). Surfacing was made by ASAW-1250 welding tractor with manufactured cored wire in six layers on plates of 09G2S steel. Instead of amorphous carbon, carbon-fluorine-containing dust containing 21 – 46 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 18 – 27 % F; 8 – 15 % Na<sub>2</sub>O; 0.4 – 6.0 % K<sub>2</sub>O; 0.7 – 2.3 % CaO; 0.5 – 2.5 % SiO<sub>2</sub>; 2.1 – 3.3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12.5 – 30.2 % C<sub>gen</sub>; 0.07 – 0.90 % MnO; 0.06 – 0.90 % MgO; 0.09 – 0.19 % S; 0.10 – 0.18 % P was introduced into the wire. The following powder materials were used as filler: iron powder PZhV1 as per GOST 9849 – 86, ferrosilicon powder FS 75 as per GOST 1415 – 93, high carbon ferrochrome powder F99A as per GOST 4757 – 91, carbon ferromanganese powder FMN 78(A) as per GOST 4755 – 91, PNK-1L5 nickel powder PNK-1L5 as per GOST 9722 – 97, ferromolybdenum powder FMo60 as per GOST 4759 – 91, ferrovanadium powder FV50U 0.6 as per GOST 27130 – 94, cobalt powder PC-1U as per GOST 9721 – 79, tungsten powder PVN as per PS 48-19-72 – 92. Studies of the deposited layer have shown that within the obtained limits, carbon, chromium, molybdenum, nickel, manganese and to a lesser extent vanadium simultaneously increase hardness of the deposited layer and reduce rate of wear of the samples. Increase in concentration of tungsten increases hardness of the deposited metal but reduces wear resistance. Low viscosity of matrix does not allow tungsten carbides to be kept on surface, as a result, wear occurs not according to the uniform surface abrasion scheme, but is reasoned by pitting high-strength carbide particles from the matrix, resulting in additional cracks formed in matrix, contributing to additional wear of matrix. Introduction of cobalt to the mixture composition does not have significant effect on hardness and abrasive wear of the deposited layer, which is associated with obtaining more viscous, but less solid matrix. In case of absence of solid particles of carbides embedded in matrix, the effect of introduction of cobalt is negative. According to the results of multivariate correlation analysis, dependences of hardness of the deposited layer and its wear resistance on mass fraction of elements included in flux-cored wires of the Fe–C–Si–Mn–Cr–Mo–Ni–V–Co system were determined.
1. Kirchgäßner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear Journal*. 2008, vol. 265, no. 5-6, pp. 772–779.
  2. Teplyashin M.V., Komkov V.G. Investigation of alloying elements effect on wear resistance in alloys intended for electroslag surfacing of hammer mills. *Uchenye zametki TOGU*. 2013, vol. 4, no. 4, pp. 1554–1561. (In Russ.).
  3. Teplyashin M.V., Komkov V.G., Starienko V.A. Development of economically alloyed alloy for the recovery of hammer mills. *Uchenye zametki TOGU*. 2013, vol. 4, no. 4, pp. 1543–1549. (In Russ.).
  4. Cheilyakh Ya.A., Chigarev V.V. Development of composition of economically alloyed Fe-Cr-Mn wear-resistant weld steel with regulation of content and metastability of austenite. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2011, no. 22, pp. 103–108. (In Russ.).
  5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008, vol. 22, pp. 796–800.
  6. Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Welding International*. 2005, vol. 20, pp. 961–976.
  7. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014, vol. 30, pp. 784–790.
  8. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance. *Surface Engineering*. 2016, vol. 46, pp. 1–7.
  9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium – carbon austenite. *Welding International*. 2015, vol. 29, pp. 819–822.
  10. Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy. *Materials Science and Technology*. 2014, vol. 30, no. 3, pp. 316–322.
  11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC–Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997, vol. 13, no. 3, pp. 247–250.
  12. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems. *Materials Technology*. 1999, vol. 14, pp. 126–129.

13. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014, vol. 8, no. 2, pp. 90–97.
14. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016, vol. 32, no. 4, pp. 320–327.
15. *Tekhnologiya elektricheskoi svarki metallov i splavov plavleniem* [Technology of electric welding of metals and alloys by melting]. Paton B.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1974, 768 p. (In Russ.).
16. Gusev A.I., Kozyrev N.A., Kibko N.V., Popova M.V., Kryukov R.E. Study of the structure and properties of metal deposited with flux-cored wire of Fe – C – Si – Mn – Cr – Mo – Ni – V – Co system. *Aktual'nye problemy v mashinostroenii*. 2017, vol. 4, no. 2, pp. 113–119. (In Russ.).
17. Gusev A.I., Kibko N.V., Popova M.V., Kozyrev N.A., Osetkovskii I.V. Surfacing of details of mining equipment by powder wires of C – Si – Mn – Mo – V – B and C – Si – Mn – Cr – Mo – V systems. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 4, pp. 318–323. (In Russ.).
18. Gusev A.I., Kibko, Kozyrev N.A., Popova M.V., Osetkovsky I.V. A study on the properties of the deposited metal by flux cored wires 40GMFR and 40H3G2MF. *IOP Conf. Series: Materials NV Science and Engineering*. 2016, no. 150, pp. 012033.
19. Venttsel' E.S. *Teoriya veroyatnostei* [Probability theory]. Moscow: Vysshaya shkola, 1999, 576 p. (In Russ.).
20. Venttsel' E.S., Ovcharov L.A. *Teoriya veroyatnostei i ee inzhenernye prilozheniya* [Probability theory and its engineering applications]. Moscow: Izdatel'skii tsentr "Akademiya", 2003, 464 p. (In Russ.).
21. Gmurman V.E. *Teoriya veroyatnosti i matematicheskaya statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow: Vysshaya shkola, 2003, 479 p. (In Russ.).
22. Kozyrev N.A., Gusev A.I., Galevskii G.V., Kryukov R.E., Osetkovskii I.V., Usol'tsev A.A., Kozyreva O.A. *Poroshkovaya provoloka* [Flux-cored wire]. Patent RF no. 2641590, MPK8B23 K35/36 V 23 K35/36. *Byulleten' izobretenii*. 2017, no. 2. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**A.I. Gusev**, Postgraduate of the Chair "Material Science, Foundry and Welding Production" (allxx85@mail.ru)

**A.A. Usol'tsev**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production" (a.us@rambler.ru)

**N.A. Kozyrev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production"

(kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)

**N.V. Kibko**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Materials, Foundry and Welding Production" (krivicheva\_nv@mail.ru)

**L.P. Bashchenko**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair "Thermal Power and Ecology", Executive Secretary of the Journal "Izvestiya Vuzov. Ferrous Metallurgy"

(luda.baschenko@gmail.com)

Received February 12, 2018

УДК 669.15-194:621.78

## ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ В СОСТАВЕ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

Кудрявцев А.С., к.т.н., начальник сектора

Охалкин К.А., к.т.н., старший научный сотрудник (kirill.okhapkin@mail.ru)

ЦНИИ КМ «Прометей» имени академика И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт»  
(Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49)

**Аннотация.** В работе исследовано влияние длительной эксплуатации при температуре 515 °С на структуру и свойства стали 09X18N9. Данные по структуре и фазовому составу стали получены с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Фазовый состав стали в равновесном состоянии определен путем термодинамического моделирования в программном пакете FactSage. В результате исследования установлено, что в процессе эксплуатации при температуре 515 °С продолжительностью 195 тыс. ч в стали 09X18N9 происходит изменение структуры с образованием вторичных фаз, инициированное выделением элементов с ограниченной растворимостью из пересыщенного твердого раствора. Обнаружено присутствие в структуре твердого раствора аустенита следующих вторичных выделений: карбид хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, феррит (α), G-фаза. На основании сопоставления данных термодинамического моделирования и экспериментального определения фазового состава установлено, что структура стали находится в состоянии, близком к равновесному. Выявлен и описан механизм протекания структурных превращений, последовательность образования вторичных фаз. На начальном этапе происходит образование карбида хрома, затем вблизи карбидов происходит образование α-феррита и, затем, формируется G-фаза. Результаты испытаний на ударную вязкость и статическое растяжение показали, что изменение фазового состава в процессе теплового старения приводит к охрупчиванию стали – снижению пластичности и энергии удара. Фрактографические исследования поверхностей изломов образцов показали, что снижение пластичности в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации связано с разупрочнением тела зерна и упрочнением границ за счет вторичных выделений карбидной фазы. В результате данного процесса пластическая деформация локализуется в разупрочненном объеме тела зерна, окруженного прочными границами. Наибольшее влияние эволюция структуры при длительном тепловом старении оказывает на ударную вязкость. При этом изменение временного сопротивления и предела текучести незначительно. Основной вклад в изменение механических характеристик стали вносят вторичные выделения карбидной фазы.

**Ключевые слова:** парогенератор, жаропрочная хромоникелевая сталь, длительная эксплуатация, тепловое старение, выделение вторичных фаз, ударная вязкость, изменение механических свойств.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-907-913

### ВВЕДЕНИЕ

Аустенитная коррозионностойкая сталь 09X18N9 широко применяется в атомном машиностроении для изготовления корпусного оборудования, внутрикорпусных устройств, трубопроводов и других элементов [1 – 9]. В настоящее время актуальной задачей является оценка возможности эксплуатации атомных энергетических установок по окончании проектных сроков. Примером может служить реакторная установка (РУ) с натриевым теплоносителем на быстрых нейтронах БН-600, эксплуатирующаяся в настоящее время сверх проектного срока. При этом одним из условий обоснования продления срока службы РУ была оценка работоспособности конструкционных материалов.

Наиболее информативным способом оценки состояния конструкционных материалов является разрушающий контроль после эксплуатации в составе основного оборудования РУ.

В соответствии с Правилами устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (НП-089-15), в зависимости от условий эксплуатации оборудование РУ может быть разделено на четыре группы:

- флюенс нейтронов: выше или ниже  $1,5 \cdot 10^{25}$  нейтр/м<sup>2</sup> ( $E \geq 0,5$  МэВ);
- температура: выше или ниже 450 °С.

Влияние облучения на конструкционные материалы не учитывается при уровне менее  $1,5 \cdot 10^{25}$  нейтр/м<sup>2</sup>, а температура 450 °С установлена в качестве границы, превышение которой требует учета процессов ползучести и старения для хромоникелевой аустенитной стали. В действующих РУ лишь ограниченное количество элементов оборудования одновременно подвергается воздействию облучения и температуры выше установленных граничных значений. В связи с этим актуальным является исследование воздействия на конструкционные материалы каждого из этих повреждающих факторов в отдельности.

Цель настоящей работы – исследование влияния длительной высокотемпературной (при  $T \geq 450$  °С) эксплуатации в составе теплообменного оборудования РУ БН-600 на структуру и механические свойства стали 09X18H9.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование структуры и определение механических свойств стали проведены на металле фрагментов элементов корпуса и теплообменных труб основного и промежуточного пароперегревателей парогенератора РУ на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем. Длительность эксплуатации оборудования составила 195 тыс. ч при температуре до 515 °С. Характеристики материала в состоянии поставки получены на аустенизированном после эксплуатации металле (температура аустенизации 1050 °С согласно нормативной документации на поставку). Данное состояние в настоящей работе рассматривается как исходное.

Химический состав исследованного материала, % (по массе): 0,09 С; 17,64 Cr; 8,92 Ni; 0,46 Si; 0,010 S; 0,015 P; 1,52 Mn; Fe – остальное.

Металлографические исследования проведены с использованием светового инвертированного оптического микроскопа Axio Observer. A1m Zeiss. Микроструктура изучалась на шлифах после электролитического травления.

Фазовый состав стали в равновесном состоянии определялся путем термодинамического моделирования [10] в программном пакете FactSage, совместно разработанным Thermfact/CRCT (Монреаль, Канада) и GTT-Technologies (Аахен, Германия). Экспериментальные исследования фазового состава металла проведены с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа Vega TESCAN, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром X-Max-50.

Фрактографический анализ выполнен с использованием растрового электронного микроскопа SEM 535 и светового стереомикроскопа «Дискавери».

Динамические испытания на изгиб выполнены на маятниковом копре 2130KM-03 с максимальной энергией удара маятника 300 Дж согласно ГОСТ 9454.

Исследования механических свойств при испытаниях на статическое растяжение согласно ГОСТ 1497 и ГОСТ 9651 проводились на пятикратных образцах с диаметром рабочей части 6 мм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе теплового старения материала в структуре происходит образование вторичных фаз вследствие выделения из твердого раствора элементов с ограниченной растворимостью в  $\gamma$ -железе. На рис. 1 представлена структура стали 09X18H9 после эксплуатации и в исходном состоянии. Вторичные выделения образуют сплошную сетку по границам зерен эксплуатированного металла. Границы более широкие и темные по сравнению с исходным состоянием, где в отсутствие выделений их травимость значительно ниже. Кроме того, в теле зерен после эксплуатации также присутствует большое количество выделений как структурно свободных, так и по двойникам, в отличие от структуры стали в исходном состоянии.

Обеднение твердого раствора и выделение вторичных фаз приводит к изменениям механических свойств стали. Характер этих изменений зависит от состава, размера и локализации вторичных выделений. Исследования фазового состава стали после длительного теплового старения с использованием электронной микроскопии выявили присутствие в структуре твердого раствора аустенита следующих вторичных выделений: карбид хрома  $Cr_{23}C_6$  и феррит ( $\alpha$ ) (рис. 2). Кроме того, в стали обнаружена вторичная фаза, обогащенная кремнием, которая по химическому составу соответствует

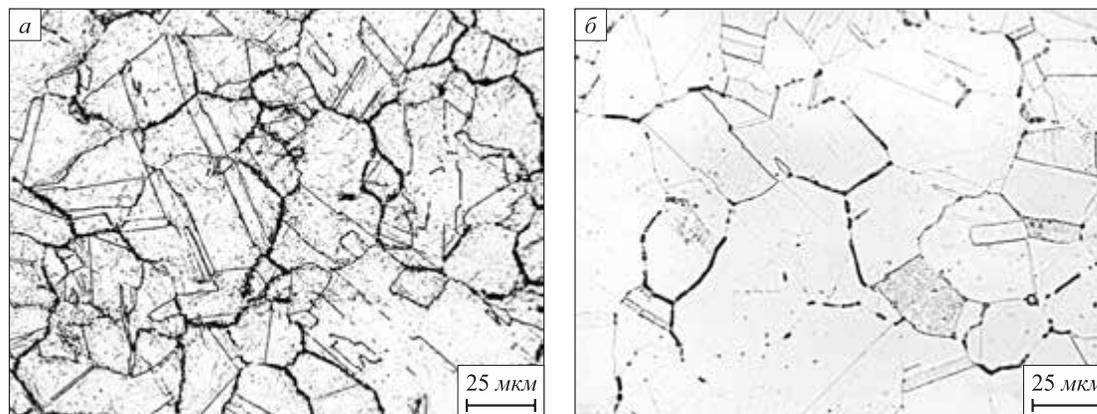


Рис. 1. Микроструктура стали 09X18H9:  
а – в состоянии «после эксплуатации»; б – в исходном состоянии

Fig. 1. Microstructure of 09Cr18Ni9 steel:  
а – in the state “after operation”; б – in the initial state

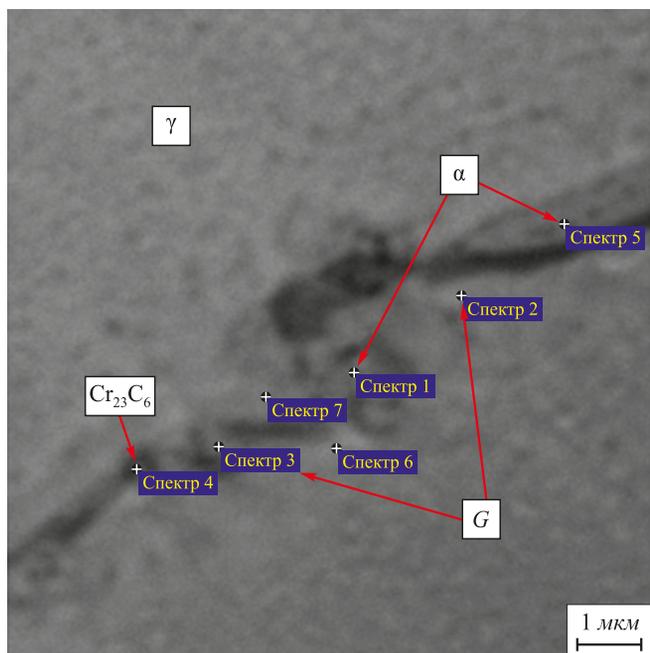


Рис. 2. Структура стали 09X18Н9 в состоянии «после эксплуатации» (РЭМ)

Fig. 2. Structure of 09Cr18Ni9 steel in the state "after operation" (SEM)

$G$ -фазе [11, 12]. Выделения располагаются в основном по границам зерен аустенита. Размер вторичных фаз составляет от 0,5 до 5 мкм. При этом наиболее крупными являются частицы карбидной фазы.

Обнаруженные вторичные выделения оказывают различное влияние на механические свойства стали. Выделения крупных карбидов могут приводить к значительному охрупчиванию, а также изменению механических свойств [13]. Наличие небольшого количества феррита ( $\alpha$ ) и  $G$ -фазы не вызывает охрупчивающего эффекта [12].

Рассмотрим последовательно этапы эволюции структуры материала по мере протекания процесса теплового старения. В первую очередь, по причине незначительной растворимости в аустените, происходит выделение углерода с образованием карбидов хрома. Это приводит к формированию вблизи карбидных выделений участков с пониженным содержанием хрома. Известно [14], что хром при содержании его в стали  $\approx 17\%$  в сочетании с никелем, в отличие от его обычного ферритизирующего действия, способствует получению аустенитной структуры, как следствие сложного межатомного взаимодействия. Поэтому в зонах, обедненных хромом, происходит превращение аустенита в феррит ( $\alpha$ ). При этом содержание никеля в феррите превышает предел растворимости, что может приводить к формированию  $G$ -фазы в прилегающих областях. Описанный механизм объясняет наблюдаемое на рис. 2 расположение вторичных выделений: к темным участкам карбидов примыкают светлые зоны феррита ( $\alpha$ ), граничащие с областями  $G$ -фазы. Замедление/

прекращение выделения углерода как процесса, инициирующего образование карбида хрома, приводит к замедлению/прекращению образования феррита. Завершение процесса выделения фаз при длительной высокотемпературной выдержке происходит по достижению структурой материала равновесного состояния.

Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава стали при температуре эксплуатации ( $515^\circ\text{C}$ ) показывает наличие  $\sigma$ -фазы, не подтвержденное экспериментально. Согласно современным представлениям, в рассматриваемом диапазоне температур  $\sigma$ -фаза может образоваться из  $\alpha$ -феррита, при этом необходимым условием фазового превращения является повышенное содержание хрома [15, 16]. По данным локального элементного анализа  $\alpha$ -феррита и аустенита ( $\gamma$ ) отношение  $\text{Cr}^\alpha/\text{Cr}^\gamma = 0,54$ , а по результатам термодинамического моделирования  $\text{Cr}^\sigma/\text{Cr}^\gamma = 4$ ,  $\text{Cr}^\alpha/\text{Cr}^\gamma = 1,4$ . Таким образом, содержание хрома является недостаточным для формирования  $\sigma$ -фазы и, очевидно, ее образования не произойдет в ближайшей перспективе. По данным исследований [12, 16], температурный интервал образования  $\sigma$ -фазы в нержавеющих сталях составляет  $600 - 1000^\circ\text{C}$ . При этом, в случае выдержки в течение 170 тыс. ч при температуре до  $550^\circ\text{C}$ , в структуре стали X18H9 выделений  $\sigma$ -фазы не обнаружено [17]. При  $600^\circ\text{C}$  начало образования  $\sigma$ -фазы в хромоникельмолибденовой аустенитной стали 316L(N) зафиксировано только после выдержки свыше 100 тыс. ч [18]. Кроме того, количество  $\sigma$ -фазы по данным работы [19] после тепловой выдержки стали марки 304 (близкой по химическому составу к стали 09X18H9) при  $700^\circ\text{C}$  продолжительностью 100 тыс. ч составляет  $\approx 1,5\%$ . Отсюда можно заключить, что фазовый состав стали, сформировавшийся на временной базе 195 тыс. ч при дальнейшей эксплуатации, вероятно будет сохранять стабильность. Однако нельзя исключать появление незначительного количества выделений  $\sigma$ -фазы, поэтому определяющим при обосновании возможности дальнейшей эксплуатации будет анализ комплекса механических характеристик.

Как было отмечено выше, процесс выделения и роста вторичных фаз замедляется и постепенно прекращается по мере достижения равновесия. О достижении состояния, близкого к равновесию фазового состава, можно судить по изменению свойств стали, связанному с изменениями структуры в процессе длительного воздействия высоких температур на сталь, например, по проявлению тепловой хрупкости [20]. Наиболее распространенным индикатором степени охрупчивания служит изменение ударной вязкости металла [21]. На рис. 3 представлена зависимость отношения ударной вязкости  $\text{KCU}^a$  после старения при температуре  $515^\circ\text{C}$  к значениям ударной вязкости  $\text{KCU}^i$  в исходном состоянии. Значения, за исключением исходных и после 195 тыс. ч эксплуатации, определены путем пересчета данных, полученных при лабораторном старении<sup>1</sup>.

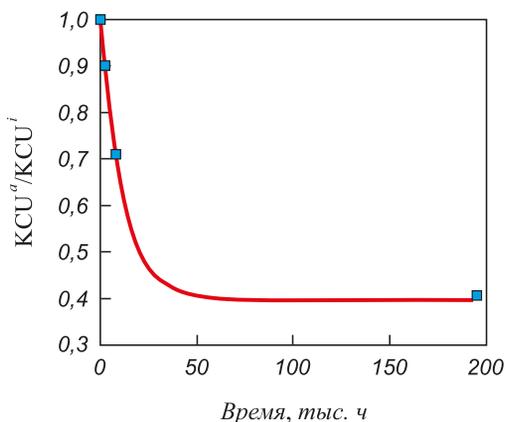


Рис. 3. Тепловое охрупчивание стали 09X18N9

Fig. 3. Thermal embrittlement of 09Cr18Ni9 steel

Интенсивное снижение ударной вязкости происходит до ~50 тыс. ч, далее процесс охрупчивания стали 09X18N9 значительно замедляется.

Интенсивное снижение ударной вязкости в начальный момент эксплуатации и относительная стабилизация в дальнейшем коррелируют с процессом карбидообразования, следовательно тепловое охрупчивание стали 09X18N9 непосредственно связано с процессом старения. Учитывая, что из всех вторичных фаз наиболее низкой пластичностью обладает карбид хрома, можно сделать вывод, что именно эти частицы вносят основной вклад в охрупчивание.

После эксплуатации в течение 195 тыс. ч процессы образования карбидной фазы и ее коагуляции уже завершены согласно литературным [22] и экспериментальным данным. Полученные результаты позволяют предположить, что эта стадия наступила в момент времени эксплуатации ~50 тыс. ч, о чем свидетельствует стабилизация значений ударной вязкости (см. рис. 3).

Влияние теплового старения в процессе эксплуатации на прочностные характеристики стали (рис. 4, а) существенно меньше ( $\Delta\sigma$  – отношение прочностной характеристики после эксплуатации к соответствующему значению в исходном состоянии). Так, не обнаружено изменений как временного сопротивления, так и предела текучести при комнатной температуре. Повышение температуры испытаний приводит к увеличению разницы в свойствах, наблюдается незначительное (до 7 – 8 %) падение временного сопротивления при одновременном увеличении предела текучести, который достигает 1,3 от исходного уровня. Выявленные изменения прочностных характеристик незначительны.

Термическое старение приводит к падению пластичности (рис. 4, б). Значения относительного сужения после эксплуатации составляют от 77 до 84 % от исход-

ного уровня. Наибольшее снижение относительного сужения (~23 %) наблюдается при комнатной температуре.

Для выявления механизма снижения пластичности материала после эксплуатации был проведен сравнительный фрактографический анализ образцов из стали 09X18N9, испытанных на одноосное растяжение при комнатной температуре. Образцы после эксплуатации и в исходном состоянии характеризуются вязким типом разрушения, однако в морфологии изломов наблюдаются отличия, что обусловлено различным структурным состоянием. На изломе образца после эксплуатации от очага волокнистой морфологии, который сосредоточен в пределах окружности диаметром  $250 \pm 50$  мкм, расходятся радиальные рубцы, свидетельствующие об ускорении и «огрублении» микропластической деформации (рис. 5, а). В исходном состоянии (рис. 5, б) очаг также волокнистого типа, при этом его размер больше и достигает диаметра  $450 \pm 50$  мкм. Этот очаг окружен пластическими скосами без рубцов. Наблюдаемые отличия структурно-механического состояния металла связаны с различиями в исходном состоянии и после эксплуатации.

На поверхности разрушения образца «после эксплуатации» выявлены зерна размером  $20 \pm 10$  мкм с ямками квазискола внутри, окруженные микротрещинами расслоения деформационной природы (рис. 5, в). Возможный механизм формирования микрорельефа

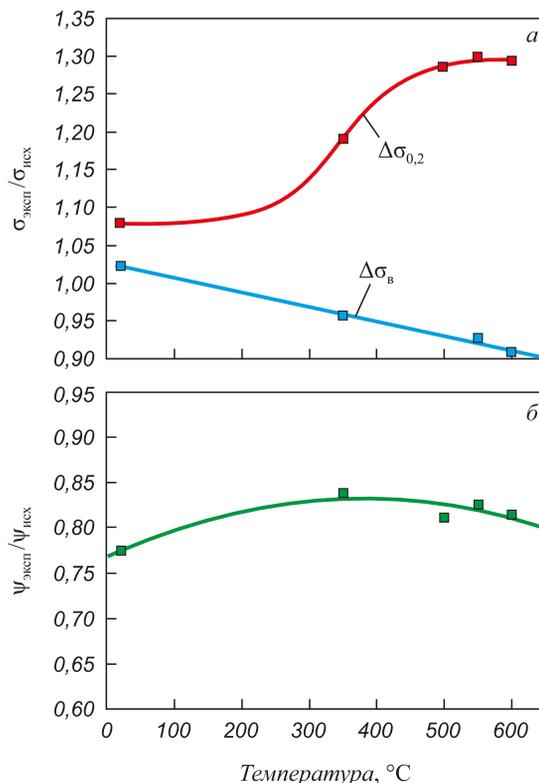


Рис. 4. Изменение механических свойств стали 09X18N9: а – прочностные характеристики; б – относительное сужение

Fig. 4. Changes in mechanical properties of 09Cr18Ni9 steel: а – strength characteristics; б – relative narrowing

<sup>1</sup> Значения ударной вязкости получены при лабораторном старении при температуре 550 °С с последующим расчетом эквивалентного времени старения (эквивалентное время диффузии хрома) при температуре 515 °С.

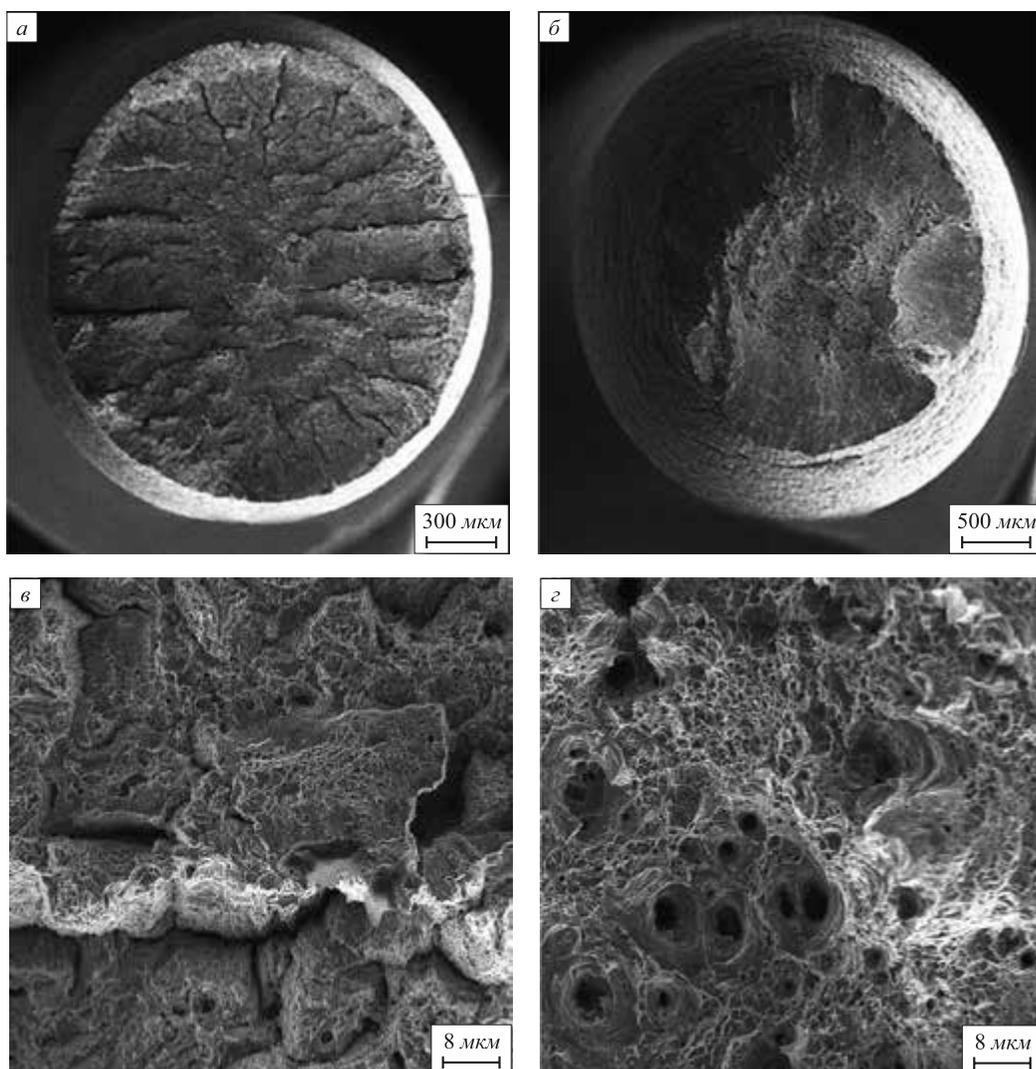


Рис. 5. Структура излома стали 09X18Ni9 при одноосном растяжении: *a, в* – после эксплуатации; *б, г* – исходное состояние. Оптическая микроскопия (*a, б*), растровая электронная микроскопия (*в, г*)

Fig. 5. Breakage structure of 09Cr18Ni9 steel under uniaxial tension: *a, в* – after operation; *б, г* – initial state. Optical microscopy (*a, б*). SEM (*в, г*)

указанной морфологии может заключаться в податливой пластической деформации объема в окружении прочных границ. Микрорельеф образца в исходном состоянии характеризуется пластическими ямками диаметром от 2 до 6 мкм, на дне которых различимы частицы сферической формы. Локализованные сдвиги протяженностью до 60 мкм обнаруживаются в местах, где выделения сгруппированы в цепочки (рис. 5, *г*).

Таким образом, снижение пластичности в процессе длительной высокотемпературной эксплуатации может быть объяснено образованием сетки выделений карбидов по границам и локализацией деформации в объеме зерна. В результате данного процесса, пластическая деформация локализуется в разупрочненном объеме тела зерна, окруженного прочными границами.

Повышенная температура эксплуатации, наряду с высокой теплопроводностью жидкого натрия, обуславливают высокий уровень температурных напряже-

ний (в случаях срабатывания аварийной защиты или при переходных режимах работы). Число циклов теплосмен может достигать ~1000. Сопротивляемость циклическим нагрузкам в малоцикловой области зависит от пластических характеристик стали (относительного сужения) [23, 24]. Поэтому длительное тепловое старение может отрицательно отразиться на сопротивлении стали циклическому разрушению в малоцикловой области.

Изменение характеристик стали в области многоцикловой усталости можно оценить расчетным значением предела выносливости<sup>2</sup>  $\sigma_{-1} = 0,4\sigma_b$ , которое при температуре 20 °С после эксплуатации незначительно отличается от исходного, а при температуре 550 °С – на 7 % ниже исходного уровня.

#### Выводы

<sup>2</sup> Расчет выполнен по методике ПН АЭ Г-7-002-86 «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» без учета коэффициентов запаса.

В процессе эксплуатации при температуре 515 °С в стали 09X18H9 происходит изменение структуры с образованием вторичных фаз, инициированное выделением элементов с ограниченной растворимостью из пересыщенного твердого раствора, в результате чего проявляется тепловое охрупчивание: снижение пластичности и ударной вязкости.

Наибольшее влияние эволюция структуры при длительном тепловом старении оказывает на ударную вязкость. Изменение кратковременных механических свойств незначительно.

Основной вклад в изменение механических характеристик стали вносят выделения карбидов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Конструкционные материалы АЭС / Ю.Ф. Баландин, И.В. Горынин, Ю.И. Звездин, В.Г. Марков. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 280 с.
2. Baddoo N.R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities // Journal of Constructional Steel Research. 2008. Vol. 64. P. 1199 – 1206.
3. Renault A., Malaplate J., Pokor C., Gavaille P. TEM and EFTEM characterization of solution annealed 304L stainless steel irradiated in PHENIX, up to 36 dpa and at 390 °C // Journal of nuclear materials. 2012. Vol. 421. P. 124 – 131.
4. Карзов Г.П., Кудрявцев А.С., Марков В.Г. и др. Разработка конструкционных материалов для атомных энергетических установок на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем // Вопросы материаловедения. 2015. № 2 (82). С. 23 – 33.
5. Машиностроение. Энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV-25. – В 2-х кн. Кн. 1 / Е.О. Адамов, Ю.Г. Драгунов, В.В. Орлов и др. / Под ред. Е.О. Адамова. – М.: Машиностроение, 2005. – 960 с.
6. Sekine M., Sakaguchi N., Endo M. etc. Grain boundary engineering of austenitic steel PNC316 for use in nuclear reactors // Journal of Nuclear Materials. 2011. Vol. 414. P. 232 – 236.
7. Dae Whan Kim. Influence of nitrogen-induced grain refinement on mechanical properties of nitrogen alloyed type 316L(N) stainless steel // Journal of Nuclear Materials. 2012. Vol. 420. P. 473 – 478.
8. Lee W.-S., Lin C.-F., Chen T.-H., Luo W.-Z. High temperature deformation and fracture behavior of 316L stainless steel under high strain rate loading // Journal of Nuclear Materials. 2012. Vol. 420. P. 226 – 234.
9. Sivai Bharasi N., Thyagarajan K., Shaikh H. etc. Effect of flowing sodium on corrosion and tensile properties of AISI type 316LN stainless steel at 823 K // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 377. P. 378 – 384.
10. Голод В.М., Савельев К.Д. Вычислительная термодинамика в материаловедении: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 218 с.
11. McGuire M. Stainless Steels for Design Engineers. ASM International. 2008. – 296 p.
12. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering R. 2009. Vol. 65. P. 39 – 104.
13. Гудремон Э. Специальные стали. Т.1. – М.: Metallurgia, 1966. – 736 с.
14. Меськин В.С. Основы легирования стали. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1959. – 688 с.
15. Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel // Materials Research. 2009. Vol. 12, No. 3. P. 321 – 327.
16. Chih-Chun Hsieh, Weite Wu. Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steels // International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy. Vol. 2012. Article ID 732471.
17. Марголин Б.З., Гуленко А.Г., Бучатский А.А. и др. Исследование влияния термического старения на длительную прочность и пластичность стали X18H9 // Вопросы материаловедения. 2010. № 4 (64). С. 118 – 127.
18. NIRM-Metallographic Atlas of Long-term Crept Materials No M-2. National Research Institute for Metals, Tokyo, Japan, 2003.
19. Sourmail T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels // Materials Science and Technology. 2001. Vol. 17(1). P. 1 – 14.
20. Карзов Г.П., Тимофеев Б.Т., Чернаенко Т.А. Старение материалов оборудования АЭС при эксплуатации в течение проектного срока службы // Вопросы материаловедения. 2005. № 2 (42). С. 92 – 110.
21. Горынин И.В., Карзов Г.П., Галаткин С.Н. и др. Антикоррозионная наплавка. Опыт применения и пути совершенствования // Вопросы материаловедения. 2005. № 2 (42). С. 129 – 143.
22. Weiss B., Sticler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel // Metallurgical Transactions. 1972. Vol. 3. P. 851.
23. Мэнсон С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость / Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1974. – 344 с.
24. Копельман Л.А. Основы теории прочности сварных конструкций: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 278 с.

Поступила 27 июня 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, PP. 907–913.

## EFFECT OF LONG-TERM THERMAL AGING IN HEAT EXCHANGE EQUIPMENT OF FAST NEUTRON SWITCHGEARS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL

*A.S. Kudryavtsev, K.A. Okhapkin*

Academician I.V. Gorynin Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, National Research Center “Kurchatov Institute”, St. Petersburg, Russia

**Abstract.** The influence of long-term operation at 515 °C on structure and properties of 09Cr18Ni9 steel was investigated. Structure and phase composition were obtained using optical and scanning electron microscopy. The phase composition of the steel in equilibrium state was determined by thermodynamic modeling in the software package FactSage. As a result of the study, it was found that during the operation at

515 °C with a duration of 195,000 h, the structure changes occurred in the 09Cr18Ni9 steel with the formation of secondary phases, initiated by the release of elements with limited solubility from the supersaturated solid solution. The following secondary precipitates in structure of the solid solution of austenite presented: Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> chromium carbide, ferrite ( $\alpha$ ), G-phase. Based on comparison of the thermodynamic modeling results and on experimental determination of the phase composition, it was established that the steel structure is in a state close to equilibrium. The mechanism of structural transformations course and sequence of the secondary phases' formation were revealed and described. At the initial stage, chromium carbide is formed, then  $\alpha$ -ferrite is formed near the carbides, and then G-phase is formed. Results of

the tests for impact strength and static elongation have shown that the change in phase composition in process of thermal aging leads to embrittlement of the steel – a reduction in ductility and impact energy. Fractographic studies of fracture surfaces of the samples have shown that the decrease in plasticity during long-term high-temperature operation is associated with softening of the grain body and strengthening of the boundaries due to secondary precipitations of the carbide phase. As a result of this process, plastic deformation is localized in the weakened volume of the body of grain surrounded by strong boundaries. The structure evolution during prolonged heat aging has the greatest effect on impact strength. At the same time, the change in ultimate and yield stress is insignificant. The main contribution to the change in mechanical characteristics of steel is made by the secondary precipitates of the carbide phase.

**Keywords:** steam generator, heat-resistant chromium-nickel steel, long-term operation, thermal aging, separation of secondary phases, impact toughness, change in mechanical properties.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-907-913

## REFERENCES

- Balandin Yu.F., Gorynin I.V., Zvezdin Yu.I., Markov V.G. *Konstruktivnye materialy AES* [Structural materials of nuclear power plants]. Moscow: Energoatomizdat, 1984, 280 p. (In Russ.).
- Baddoo N.R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. *Journal of Constructional Steel Research*. 2008, vol. 64, pp. 1199–1206.
- Renault A., Malaplate J., Pokor C., Gavaille P. TEM and EFTEM characterization of solution annealed 304L stainless steel irradiated in PHENIX, up to 36 dpa and at 390 °C. *Journal of nuclear materials*. 2012, vol. 421, pp. 124–131.
- Karзов G.P., Kudryavtsev A.S., Markov V.G., Grishmanovskaya R.N., Trapeznikov Yu.M., Anan'eva M.A. Development of structural materials for fast-neutron nuclear power plants with a sodium coolant. *Voprosy materialovedeniya*. 2015, no. 2 (82), pp. 23–33. (In Russ.).
- Mashinostroenie. Entsiklopediya. T. IV-25. Mashinostroenie yadernoi tekhniki. V 2-kh kn. Kn. 1* [Engineering. Encyclopedia. Vol. IV-25. Engineering of nuclear technics: in 2 books, book 1]. Adamov E.O. ed. Moscow: Mashinostroenie, 2005, 960 p. (In Russ.).
- Sekine M., Sakaguchi N., Endo M., Kinoshita H., Watanabe S., Kikawa H., Yamashita S., Yano Y., Kawai M. Grain boundary engineering of austenitic steel PNC316 for use in nuclear reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2011, vol. 414, pp. 232–236.
- Dae Whan Kim. Influence of nitrogen-induced grain refinement on mechanical properties of nitrogen alloyed type 316L(N) stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2012, vol. 420, pp. 473–478.
- Lee W.-S., Lin C.-F., Chen T.-H., Luo W.-Z. High temperature deformation and fracture behavior of 316L stainless steel under high strain rate loading. *Journal of Nuclear Materials*. 2012, vol. 420, pp. 226–234.
- Bharasi N. Sivai, Thyagarajan K., Shaikh H., Balamurugan A.K., Santanu Bera, Kalavathy S., Gurumurthy K., Tyagi A.K., Doyal R.K., Rajan K.K., Khatak H.S. Effect of flowing sodium on corrosion and tensile properties of AISI type 316LN stainless steel at 823 K. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, vol. 377, pp. 378–384.
- Golod V.M., Savel'ev K.D. *Vychislitel'naya termodinamika v materialovedenii: ucheb. posobie* [Computational thermodynamics in materials science: Textbook]. St. Petersburg: Izd-vo Politekh. un-ta, 2010, 218 p. (In Russ.).
- McGuire M. *Stainless Steels for Design Engineers*. ASM International. 2008, 296 p.
- Lo K.N., Shek S.N., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*. 2009, vol. 65, pp. 39–104.
- Gudremont E. *Especial steel*. Berlin: Springer-Verlag, 1956. (Russ. ed.: Gudremont E. *Spetsial'nye stali. Vol. 1*. Moscow: Metallurgiya, 1966, 344 p.).
- Mes'kin V.S. *Osnovy legirovaniya stali* [Fundamentals of steel alloying]. Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo literatury po cherno i tsvetnoi metallurgii, 1959, 688 p. (In Russ.).
- Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*. 2009, vol. 12, no. 3, pp. 321–327.
- Chih-Chun Hsieh, Weite Wu. Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steels. *International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy*. Vol. 2012, Article ID 732471.
- Margolin B.Z., Gulenko A.G., Buchatskii A.A., Nesterova E.V., Kashtanov A.D. Influence of thermal aging on the long-term strength and ductility of Kh18N9 steel. *Voprosy materialovedeniya*. 2010, no. 4 (64), pp. 118–127. (In Russ.).
- NRIM-Metallographic Atlas of Long-term Crept Materials No M-2*. National Research Institute for Metals, Tokyo, Japan, 2003.
- Sourmail T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*. 2001, vol. 17(1), 1–14 p.
- Karзов G.P., Timofeev B.T., Chernaenko T.A. Aging of the materials of NPP equipment under operation during the design life. *Voprosy materialovedeniya*. 2005, no. 2 (42), pp. 92–110. (In Russ.).
- Gorynin I.V., Karзов G.P., Galyatkin S.N., Mikhaleva E.I., Morozovskaya I.A. Corrosion-resistant cladding. Experience of application and ways of improvement. *Voprosy materialovedeniya*. 2005, no. 2 (42), pp. 129–143. (In Russ.).
- Weiss B., Sticler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions*. 1972, vol. 3, p. 851.
- Manson S. *Temperaturnye napryazheniya i malotsiklovaya ustalost'* [Temperature stress and low cycle fatigue]. Trans. from Eng. Moscow: Mashinostroenie, 1974, 344 p. (In Russ.).
- Kopel'man L.A. *Osnovy teorii prochnosti svarykh konstruksii. Ucheb. posobie* [Fundamentals of the theory of strength of welded structures. Tutorial]. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta. 2007, 278 p. (In Russ.).

## Information about the authors:

**A.S. Kudryavtsev**, Cand. Sci. (Eng.), Chief of the Section  
**K.A. Okhapkin**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher  
 (kirill.okhapkin@mail.ru)

Received 27, 2017

УДК 662.764.5

## ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛХЛОРИДА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

*Кудряшова И.А.<sup>1</sup>, д.э.н., доцент, заместитель директора по научной  
и инновационной работе (kudrina2007@mail.ru)*

*Харлампов Е.И.<sup>1</sup>, к.т.н., доцент, доцент кафедры торгового  
дела (kotk123@yandex.ru)*

*Захарова Н.В.<sup>2</sup>, д.э.н., профессор, профессор кафедры «Мировая  
экономика» (nat\_zakh@mail.ru)*

<sup>1</sup> Кемеровский институт (филиал) Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова  
(650992, Россия, Кемерово, пр. Кузнецкий, 39)

<sup>2</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова  
(117997, Россия, Москва, Стремянный пер., 36)

**Аннотация.** Рассмотрены эколого-экономические аспекты производства винилхлорида как базового ресурса при использовании побочных продуктов производства коксохимического предприятия, в том числе несортного кокса, а также коксового газа. Реализация этого проекта возможна на основе карбоновых технологий и технологии конверсии метана, содержащегося в коксовом газе, в ацетилен с использованием водородно-электродугового пиролиза. Предлагается включить в процесс подготовки сырья криогенное разделение коксового газа на метан и водород, необходимый для внедрения данной технологии и производства хлористого водорода как компонента для получения винилхлорида. Рациональное использование ресурсов предприятий г. Кемерово (ПАО «Кокс» и ПАО «Химпром») для выпуска данного продукта позволит сформировать оптимальные цепочки добавленной стоимости. В настоящее время у ПАО «Кокс» есть невостребованные объемы коксового газа, которые могут применяться в качестве сырья для производства винилхлорида. Карбоновые технологии производства поливинилхлорида, как показала международная практика, являются экономически выгодными, если стоимость угольного сырья и отходов коксохимического производства на 40 % ниже, чем стоимость нефти или природного газа. Анализ экономических затрат и стоимости производимого на основе цепочек добавленной стоимости винилхлорида позволил выявить требующие инновационных решений проблемные зоны по снижению затрат и повышению экологичности производства.

**Ключевые слова:** винилхлорид, поливинилхлорид, карбоновые технологии, метод водородно-электродугового пиролиза, криогенный способ разделения коксового газа, хлористый водород, цепочки добавленной стоимости, экологичность производства.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-914-919

Актуальной проблемой современных промышленных регионов России является создание производства продукции с высокой добавленной стоимостью на базе комплексной переработки сырья, что возможно при использовании экологически чистых технологий и кластеризации региональной экономики. Такой подход весьма уместен при формировании и реализации «вытягивающих проектов» в рамках национальной технологической инициативы, направленной на успешное позиционирование России на перспективных потребительских рынках вследствие развития новых технологий, а также совершенствования инфраструктуры и институтов их поддержки. При этом под термином «вытягивающий проект» понимаются не собственно инновационные технологии, а комплексные межотраслевые программы, включающие в себя взаимосвязанные проекты, цель реализации которых – модернизация базовых отраслей промышленности и формирование инновационных секторов экономики [1].

Для металлургической и химической отраслей Кузбасса таким «вытягивающим проектом» может стать производство поливинилхлорида (ПВХ), получаемого на основе формирования оптимальных цепочек добавленной стоимости с химическими предприятиями. Ядром такого производства может стать старейшее предприятие коксохимии города Кемерово – ПАО «Кокс». Базовым сырьем для получения винилхлорида как мономера для производства ПВХ выступают отходы коксохимического производства – несортной кокс, представляющий собой коксовую мелочь размерами 0 – 10 мм, и коксовый газ, являющийся побочным продуктом коксования каменного угля.

В основе технологии производства ацетилена, как сырья для получения винилхлорида, целесообразно с учетом имеющихся сырьевых ресурсов использовать карбоновую технологию, основанную на переработке углерода, входящего в уголь, и его производных или кокс (коксый газ) [2]. Для этого на коксохимическом

предприятию рационально создание двух линий по производству ацетилена:

- на основе плазменной технологии, которая представляет собой взаимодействие в реакторе угольного или коксового порошка с ядром плазменной струи, образующейся при пропускании водорода через электродуговую печь;

- водородно-электродуговым пиролизом на основе технологии HEAP (Hydrogen Electric Arc Pyrolysis) или технологии, разработанной фирмой «Хьюлс» (США) [3].

По данным разработчиков при первом способе превращение содержащегося в угле или коксе углерода в ацетилен достигает 72 %, выход ацетилена составляет 35 – 40 %, а при втором способе выход ацетилена из коксового газа достигает 65 % (объем.) [4]. При этом снижается экологическая нагрузка на окружающую среду, так как полностью утилизируются отходы коксохимического производства и активно используется коксовый газ как для производства продукта, так и в качестве энергоносителя, необходимого для реализации процесса.

Более подробно рассмотрим коксовый газ в качестве источника сырья. На ПАО «Кокс» ежегодный объем выработки коксового газа составляет 1,2 млрд м<sup>3</sup>. Из этого объема 65 % используется на собственные нужды: обогрев коксовых батарей; производство компонентов для химической промышленности; выработка тепловой энергии для решения технологических задач и других целей [5]. Около 380 млн м<sup>3</sup> коксового газа ПАО «Кокс» поставляет другим предприятиям в качестве энергоносителя для котельных установок и газопоршневых двигателей для производства электроэнергии. Около 50 млн м<sup>3</sup> коксового газа в настоящее время не востребовано потребителями [5], этот объем газа может быть использован для производства ацетилена. Коксовый газ, получаемый в ПАО «Кокс», содержит 20 – 30 % метана, 55 – 60 % водорода и другие компоненты.

Для использования метода получения ацетилена в водородной плазме в коксовом газе имеются все нужные компоненты, но при этом на предварительном технологическом этапе необходимо использовать криогенные методы разделения смеси. Разделение коксового газа основано на различии в температурах кипения его основных компонентов, которые составляют (при атмосферном давлении): 161,5 °С для метана; 191,5 °С для оксида углерода; 252,8 °С для водорода, а также на применении ступенчатой (фракционированной) конденсации. Разделение газа проходит по методам Линде–Бронна или на базе установки, разработанной компанией Air Liquide (Франция). Метан является высококипящим компонентом, переходящим в жидкую фазу при температурах 180 – 190 °С. Схема, разработанная компанией Air Liquide, проще в конструктивном отношении, более удобна в эксплуатации и имеет за счет использования детандера меньшие энергетичес-

кие затраты. Получаемая метановая фракция содержит 75 % метана [6]. В дальнейшем при криогенном разделении компонентов коксового газа получается водородно-азотная смесь, которая состоит из 75 % водорода и 25 % азота. Такой состав соответствует требуемому для проведения реакции получения ацетилена плазменным методом и использования водорода для получения хлористого водорода, необходимого для производства винилхлорида [7]. Водород частично может быть использован для получения второго компонента, необходимого для производства винилхлорида – хлористого водорода. Применение криогенных установок разделения коксового газа на фракции и технологии водородного электродугового пиролиза позволяет отказаться от использования кислорода для гомогенного пиролиза, что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду.

Важным критерием выбора оптимального способа между технологиями производства ацетилена карбидным или карбоновым способом является показатель удельных экономических затрат на производство продукта. При плазмохимическом способе получения ацетилена из угля или кокса выход ацетилена в расчете на сырье равен 35 % [3]. Затраты по готовому продукту (ацетилену) на основное сырье составляют 17,9 %, а затраты на электроэнергию 49 %, при этом расход электроэнергии достигает 11 500 кВт/т, что свидетельствует о высокой энергозатратности данного производства. Таким образом, стоимость электроэнергии является основной статьей затрат и определяет уровень себестоимости.

Оставшаяся доля затрат приходится на зарплату персонала, амортизацию, технологический пар. Этот способ предполагает значительные капиталовложения в создание промышленной установки. Капиталовложения на сооружение плазменной установки производительностью 136 тыс. т/год ацетилена составляют 129,2 млн долл. Аналогичный проект, разработанный в Кузбасском технопарке, оценивается в 50 млн долл. [8]. С учетом стоимости электроэнергии для промышленных предприятий Кузбасса в 2018 г. (4,25 руб/кВт·ч) себестоимость производства ацетилена этим способом составит 3300 руб/т. Генерирующие мощности ПАО «Кокс» позволяют стабилизировать энергетические затраты и себестоимость производства ацетилена.

Достаточно перспективным и более экологически чистым является производство ацетилена из метана, выделяемого из коксового газа. Стоимость криогенной установки для разделения коксового газа на фракции оценивается порядка 1 млн долл. При этом удельные затраты на электроэнергию при криогенном разделении коксового газа с использованием установки с турбодетандером с выделением метана, идущего на производство ацетилена, составляют 0,093 кВт·ч/м<sup>3</sup>, затраты – 130 кВт·ч/т метана (552,5 руб/т) [9]. Затраты на электроэнергию составляют около 48 % затрат на производство метана методом низкотемпературного

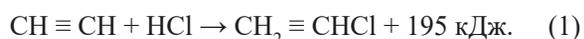
разделения коксового газа, следовательно стоимость получаемого метана – около 1150 руб/т. В сравнении с существующими ценами на рынке, стоимость метана, производимого на предприятии ПАО «Кокс», в 4,5 раза ниже отпускных цен добывающих компаний.

Полученный метан направляется в установку водородного электродугового пиролиза, в которой при взаимодействии с водородной плазмой, имеющей температуру порядка 3000 – 4000 °С, и получаемой пропуском водорода через электродуговую печь, производят ацетилен. Водород для получения плазмы получают из коксового газа методом его криогенного разделения. Затраты на производство водорода будут (при расходе электроэнергии 16 646 кВт·ч/т) 70 750 руб/т. Метан по технологии, разработанной компаниями Hüls или DuPont (США), в смеси с водородом подвергают пиролизу в электрической дуге постоянного тока, вращающейся под действием магнитного поля. Мольное соотношение водорода и метана составляет на входе 4:1. В газообразных продуктах, выходящих из установки, содержится 15,2 % (объем.) ацетилена и 3,0 % (объем.) этилена [10]. По данным компании DuPont, расход электроэнергии равен 6500 кВт·ч/т получаемого ацетилена, выход которого оценивается в 56 % в весовом количестве, степень конверсии метана за один проход 0,55, общая конверсия метана в ацетилен 80 %.

В других источниках, в которых анализируются основные показатели данного метода получения ацетилена, затраты на электроэнергию оценивают в пределах 12 500 – 13 300 кВт·ч/т [11]. Затраты на электроэнергию с учетом данных различных литературных источников получатся порядка 27 630 или 55 250 руб/т. В структуре себестоимости производства ацетилена методами, разработанными компаниями DuPont или Hüls (США), затраты на электроэнергию составляют 72 %, следовательно полная себестоимость получаемого ацетилена будет 38 400 или 76 740 руб/т соответственно.

Полученный ацетилен проходит очистку, которая представляет собой достаточно сложный технологический процесс, требующий аппаратного обеспечения, использования электроэнергии, увеличивающих себестоимость ацетилена на 3 %. Однако в то же самое время в процессе очистки получают побочные продукты (сажа, жидкие углеводороды, этилен и др.), которые могут являться сырьем для производства других видов продукции на коксохимическом предприятии. Комплексная переработка ресурсов – фактор снижения негативного влияния на окружающую среду и решения экологических проблем производства ПВХ, функционирующего на коксохимическом предприятии.

По данным исследований, более 80 % изготавливаемого ацетилена приходится на производство винилхлорида, получаемого гидрохлорированием ацетилена по формуле [12]



Хлористый водород, необходимый для производства винилхлорида, образуется в процессе химической реакции из водорода, получаемого из коксового газа в процессе его криогенного разделения и выделения водорода, и хлора, поступающего из ПАО «Химпром». При этом выход хлористого водорода может составлять от 6 до 25 т/сут. Себестоимость производства хлористого водорода в этом случае составит 51 350 руб/т. Гидрохлорирование ацетилена ведется при соотношении 1,0:1,1 (соответственно ацетилена и хлористого водорода), затраты по сырью на производство 1 т винилхлорида составят 45 200 руб/т, а полная себестоимость производства винилхлорида при использовании данного способа будет составлять 72 000 руб/т при условии сохранения доли стоимости сырья в себестоимости производства винилхлорида на уровне 62 %.

Для анализа и экономической оценки предложенных технологий производства ацетилена на основе технологической интеграции металлургических и химических предприятий, осуществляемой в результате выполнения определенного ряда технологических процессов, оценим эффективность предлагаемых решений через призму цепочек добавленной стоимости. Последние базируются на механизме начисления стоимости в процессе создания конечного продукта, включающего различные технологические стадии производства [13]. Это позволяет на основе формирования оптимальной последовательности этапов получения продукта оценить себестоимость производства и спрогнозировать стоимость конечного продукта. С помощью данного метода возможно определение добавленной стоимости на каждом из этапов получения ацетилена, что позволяет выявить факторы, влияющие на стоимость готового продукта, причины, оказывающие негативное воздействие на показатели эффективности бизнеса, а также разработать мероприятия по снижению затрат. В рассматриваемом случае оптимальная цепочка добавленной стоимости получаемого продукта (винилхлорида) будет выглядеть следующим образом:

- Коксовый газ (650 руб/1000 м<sup>3</sup>) →
- Очистка коксового газа (850 руб/1000 м<sup>3</sup>) →
- Разделение коксового газа криогенным методом с выделением метана (1672 руб/1000 м<sup>3</sup>) →
- Получение ацетилена методом водородного электродугового пиролиза (35 556 руб/1000 м<sup>3</sup>) →
- Очистка ацетилена от примесей (37 500 руб/1000 м<sup>3</sup>) →
- Получение винилхлорида (65 520 руб/1000 м<sup>3</sup>).

Наряду с основной цепочкой, в технологическом процессе формируется вторая цепочка добавленной стоимости, связанная с получением хлористого водо-

рода, необходимого для производства винилхлорида, которая представлена в следующем виде:

Коксовый газ (650 руб/1000 м<sup>3</sup>) →

→ Очистка коксового газа (850 руб/1000 м<sup>3</sup>) →

→ Разделение коксового газа криогенным методом с получением водорода (6155 руб/1000 м<sup>3</sup>) →

→ Получение хлористого водорода (84 163 руб/1000 м<sup>3</sup>).

Как видно, наибольшее увеличение стоимости продукции происходит на стадиях получения исходного сырья (ацетилена, хлористого водорода) или готового продукта (винилхлорида). Следовательно, удешевление продукта возможно, главным образом:

– на основе комплексного использования сырья и продуктов, получаемых в фазах очистки или криогенного разделения коксового газа;

– на базе совершенствования технологии получения готового продукта при использовании карбоновой технологии и технологии синтеза метана методом водородного электродугового пиролиза [14].

Применение анализа цепочек создания добавленной стоимости дает возможность определить адекватное участие и вклад каждого из партнеров в этом бизнесе с целью расширения дальнейших перспектив развития производственного комплекса, оценки конкурентных стратегий и повышения эффективности деятельности предприятий. Опыт подобных проектов, реализуемых на основе вертикальной и горизонтальной интеграции, диверсификации бизнеса, показывает, что функционирование замкнутых продуктовых цепочек по производству продукции высоких переделов, где ключевую роль играет звено научно-исследовательских организаций, формирование полного цикла (наука – производство сырьевых ресурсов – переработка сырья в готовую продукцию – инфраструктура сбыта) обеспечивает производителям высокотехнологичной продукции высокий уровень прибыли и дополнительные возможности ее сбыта [15].

Таким образом, представленный способ производства винилхлорида на базе использования сырьевых ресурсов коксохимического предприятия (несортového кокса и коксового газа), побочных продуктов основного производства, может использоваться для крупнотоннажного выпуска ПВХ. Реализация этого проекта возможна на базе карбоновых технологий и технологии конверсии метана, содержащегося в коксовом газе, в ацетилен путем плазмохимического пиролиза. В контексте появившихся в последнее время концепций «национальных вытягивающих проектов» и «национальной технологической инициативы» данный проект целесообразно рассматривать на региональном уровне как «вытягивающий», понимаемый не в узком смысле

как собственно технология, а в широком смысле как комплекс взаимосвязанных проектов, цель реализации которых – модернизация базовых отраслей экономики через технологическое обновление [16 – 18].

Подобные этому «вытягивающие проекты», представляющие новые «точки роста» муниципальной экономики и выступающие новыми драйверами развития, призваны стать своего рода точками притяжения бизнеса. Они разработаны с учетом имеющегося производственно-ресурсного потенциала территории, возможностей вертикальной и горизонтальной интеграции МСП с крупным бизнесом, а также кооперации с близлежащими агломерациями, базируются на использовании механизма цепочек добавленной стоимости и новых моделей пространственного развития экономики [19].

Актуальным вопросом остается решение экологических проблем, так как в традиционных технологиях производства винилхлорида используются катализаторы, негативно воздействующие на окружающую среду и человека [20]. Однако современные научные разработки позволили создать катализаторы, снижающие это воздействие, что способствует развитию более экологически чистых производств. Анализ технологий, используемых для производства продукции, сырьевых ресурсов предприятия, основным из которых является коксовый газ, а также анализ экономических затрат показал, что получаемая продукция может быть конкурентоспособной.

**Выводы.** Комплексное использование сырьевых ресурсов, инновационных технологий, обеспечивающих внедрение передовых исследований и разработок и направленных на модернизацию экономики предприятий черной металлургии, улучшение экологической обстановки, создает предпосылки для формирования «вытягивающих проектов», позволяющих прорывным образом «вытянуть» за собой развитие экономики региона. Таким проектом может стать создание производства винилхлорида на базе кооперационной цепочки, включающей коксохимическое предприятие ПАО «Кокс» и химические предприятия города Кемерово.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дежина И. Новые технологические приоритеты: переоценка возможностей // Экономическое развитие России. 2015. № 6. С. 58 – 60.
2. Ацетилен [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://hxc.mustr.ru/common/-16/Module\\_2/14\\_Acetylene/2015-14\\_Acetylene.pdf](http://hxc.mustr.ru/common/-16/Module_2/14_Acetylene/2015-14_Acetylene.pdf) (Дата обращения 10.09.18 г.).
3. Мюллер Р. Применение электродуговых плазменных процессов в химической промышленности // Elektrowarme International. 1987. No. 45. В. 3/4 Juni/August.
4. Kudryashova I., Zakharova N., Kharlampenkov E. Innovative production of polyvinylchloride on the basis of vertical integration of business and cluster organisation // E3S Web of Conferences. 2017.
5. Хондрюков П.А., Сливной В.Н. Перспективы использования коксового газа на ОАО «Кемеровский механический завод» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://science.kuzstu.ru/>

- wpcontent/Events/Conference/energ/2014/energ/pages/Articles/1/Hondrjukov.pdf (Дата обращения 10.09.18 г.).
6. Scott R.B., Denton W.H., Nicholls C.M. *Technology and uses of liquid hydrogen*. – New York, Macmillan Co. 1964. P. 285 – 358.
  7. Баррон Р.Ф. Криогенные системы / Пер. с англ. – 2-е изд. – М: Энергоатомиздат, 1989. – 408 с.
  8. Yun Yang. Direct non-oxidative methane conversion by non-thermal plasma: experimental study // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003. Vol. 23. No. 2. P. 283 – 296.
  9. Ануров С.А. Криогенные технологии разделения газов. – М.: ООО «АР-Консалт», 2017. – 233 с.
  10. Полак Л.С. Кинетика и термодинамика реакций в низкотемпературной плазме. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nglib.ru/annotation.jsp?book=010721> (Дата обращения 10.09.18 г.).
  11. Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id183578p2.html> (Дата обращения 10.09.18 г.).
  12. Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Панчехин В.А. Химические реакторы (теория химических процессов и расчет реакторов): Учебное пособие. – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2013. – 240 с.
  13. Sturgeon T.J. How do we define value chains and production networks? // *IDS Bulletin*. 2001. Vol. 32. No. 3. P. 9 – 18.
  14. Value Creation. Strategies for the Chemical Industry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. / F. Budde, U.H. Felcht etc. KGaA, Weinheim, 2006. – 467 p.
  15. Kaplinsky R. The value of value chains: spreading the gains from globalization // *IDS Bulletin*. 2001. Vol. 32. No. 3. IDS July. P. 1 – 12.
  16. Национальная технологическая инициатива: «неудобные» вопросы и честные ответы: Материалы форсайт-флота, 12–16 мая 2015 г. АСИ, РВК, Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/T9Craup8PsBQU6hdVA10SsDlu2XvCvYG.pdf> (Дата обращения 10.09.18 г.).
  17. Дежина И., Пономарев А. Перспективные производственные технологии: новые акценты в развитии промышленности // *Форсайт*. 2014. Т. 8. № 2. С. 16 – 29.
  18. Клещевский Ю.Н., Кудряшова И.А., Харлампенков Е.И., Захарова Н.В. Производство поливинилхлорида на основе вертикальной интеграции предприятий черной металлургии // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2017. № 12. С. 992 – 997.
  19. Kudryashova I., Kharlampenkov E., Kolevatova A., Zakharova N. Ecological-and-economic evaluation of vinyl chloride production in mineral resource clusters // *Environment, Energy and Earth Sciences (E3S) Web of Conferences*, 2018. [Electronic resource]. Available at URL: [https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/e3sconf\\_iims2018\\_02025/e3sconf\\_iims2018\\_02025.html/](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/e3sconf_iims2018_02025/e3sconf_iims2018_02025.html/) (Accessed 10.09.18 г.).
  20. Kopein V., Filimonova E., Kudryashova I., Demidenko K. Energy factor of coal mining region sustainable development // *E3S Web of Conferences Electronic edition*. 2018. [Electronic resource]. Available at URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184104036> (Accessed 10.09.18 г.).

Поступила 18 сентября 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, pp. 914–919.

## ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF VINYL CHLORIDE PRODUCTION BASED ON THE USE OF RAW MATERIALS OF COKING PLANT

I.A. Kudryashova<sup>1</sup>, E.A. Kharlampenkov<sup>1</sup>, N.V. Zakharova<sup>2</sup>

### REFERENCES

<sup>1</sup> Kemerovo branch of the Plekhanov Russian University of Economics, Kemerovo, Russia

<sup>2</sup> Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

**Abstract.** Ecological and economic aspects of vinyl chloride production are considered as the main resource for production of polyvinyl chloride using by-products of coking enterprise, including low-grade coke, as well as coke gas. Implementation of this project is possible based on carbon technologies and technology of conversion of methane contained in coke gas into acetylene using hydrogen-arc pyrolysis. It is proposed to include cryogenic separation of coke gas into methane and hydrogen, needed for implementation of this technology and production of hydrogen chloride as a component for production of vinyl chloride in process of raw material preparation. Rational use of resources of two Kemerovo enterprises - “Cock” PJSC and “Khimprom” PJSC for this product manufacturing allows optimization of added value chain. Currently, “Coke” PJSC has inoperative volumes of coke gas, which can be used as a raw material for vinyl chloride production. Carbon technology of PVC production, as international practice has shown, is economically advantageous if cost of coal raw materials and waste coke production is 40% lower than cost of oil or natural gas. Analysis of economic expenditures and cost of vinyl chloride production based on added value chains have identified the most “narrow” elements of technological process, requiring innovative solutions to reduce costs and environmental impact of production.

**Keywords:** vinyl chloride, polyvinyl chloride, carbon technology, hydrogen-arc pyrolysis method, cryogenic method of separating coke gas, hydrogen chloride, value chain, environmental impact of production.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-914-919

1. Dezhina I. New priorities in technology: evaluation of opportunities. *Economicheskoe razvitie Rossii*. 2015, no. 6, pp. 58–60. (In Russ.).
2. *Atsetilen* [Atsetilene]. Available at URL: [http://hxc.muctr.ru/common/-16/Module\\_2/14\\_Acetylene/2015-14\\_Acetylene.pdf](http://hxc.muctr.ru/common/-16/Module_2/14_Acetylene/2015-14_Acetylene.pdf). (Accessed 10.09.18). (In Russ.).
3. Müller R. Applications of electric arc plasma processes in the chemical industry. *Elektrowarme International*. 1987, 45, B 3/4 Juni/August. (In Germ.).
4. Kudryashova I., Zakharov, N., Kharlampenkov E. Innovative production of polyvinylchloride on the basis of vertical integration of business and cluster organisation. *E3S Web of Conferences*, 2017.
5. Khondryukov P.A., Slivnoi V.N. *Perspektivy ispol'zovaniya koksovogo gaza na OAO “Kemerovskii mekhanicheskii zavod”* [Prospects for use of coke gas at Kemerovo Mechanical Plant OJSC]. Available at URL <http://science.kuzstu.ru/wpcontent/Events/Conference/energ/2014/energ/pages/Articles/1/Hondrjukov.pdf> (Accessed 10.09.18). (In Russ.).
6. Scott R.B., Denton W.H., Nicholls C.M. *Technology and uses of liquid hydrogen*. New York: Macmillan Co, 1964, pp. 285–358.
7. Barron R.F. *Cryogenic systems*. Oxford University Press, 2 edition, 1985, 528 p. (Russ.ed.: Barron R.F. *Kriogennyye sistemy*. Moscow: Energoatomizdat, 1989, 408 p.).
8. Yun Yang. Direct non-oxidative methane conversion by non-thermal plasma: experimental study. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003, vol. 23, no. 2, pp. 283–296.
9. Anurov S.A. *Kriogennyye tekhnologii razdeleniya gazov* [Technologies of cryogenic gas separation]. Moscow: ООО: ArConsult, 2017, 233 p. (In Russ.).

10. Polak L.S. *Kinetika i termodinamika reaktsii v nizkotemperaturnoi plazme* [Kinetics and thermodynamics of reactions in low-temperature plasma]. Available at URL: <http://nglib.ru/annotation.jsp?book=010721>. (Accessed 10.09.18). (In Russ.).
11. *Bol'shaya Entsiklopediya nefi i Gaza* [Large encyclopedia of oil and gas] Available at URL: <http://www.ngpedia.ru/>. (Accessed 10.09.18). (In Russ.).
12. Popov Yu.V., Korzhagina T.K., Panchekhin V.A. *Khimicheskie reaktory (teoriya khimicheskikh protsessov i raschet reaktorov): uchebnoe posobie* [Chemical reactors (theory of chemical processes and calculation of reactors) : Tutorial]. Volgograd: VolgGTU, 2013, 240 p. (In Russ.).
13. Sturgeon T.J. How do we define value chains and production networks? *IDS Bulletin*. 2001, vol. 32, no. 3, pp. 9–18.
14. *Value creation. Strategies for the Chemical Industry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Budde F., Felcht U.H., etc. eds. KGaA, Weinheim. 2006, 467 p.
15. Kaplinsky R. The value of value chains: spreading the gains from globalization. *IDS Bulletin*. 2001, vol. 32, no. 3, IDS July.
16. National technological initiative: “uncomfortable” questions and honest answers: Materials of the foresight fleet, 12-16 may 2015. *ASI. RVK. The Foundation for Assistance to the Development of Small Enterprises in the Scientific and Technical Field*. Available at URL: <http://static.government.ru/media/files/T9Crayp8Ps-BQU6hdVA10SsDlu2XvCvYG.pdf>. (In Russ.).
17. Dezhina I., Ponomarev A. Advanced manufacturing: new emphasis in industrial development. *Foresight Russia*. 2014, vol. 8, no. 2, pp. 16–29. (In Russ.).
18. Kleshchevskii Y.N., Kudryashova I.A., Kharlampenkov E.I., Zakharova N.V. Production of polyvinylchloride within vertical integration of enterprises in ferrous metallurgy. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 12, pp. 992–997. (In Russ.).
19. Kudryashova I., Kharlampenkov E., Kolevatova A., Zakharova N. Ecological-and-economic evaluation of vinyl chloride production in mineral resource clusters. *Environment, Energy and Earth Sciences (E3S) Web of Conferences*, 2018. Available at URL: [https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/e3sconf\\_iims2018\\_02025/e3sconf\\_iims2018\\_02025.html/](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/e3sconf_iims2018_02025/e3sconf_iims2018_02025.html/) (Accessed 10.09.18).
20. Kopein V., Filimonova E., Kudryashova I., Demidenko K. Energy factor of coal mining region sustainable development. In: *E3S Web of Conferences Electronic edition*. 2018. Available at URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184104036>. (Accessed 10.09.18).

**Information about the authors:**

**I.A. Kudryashova**, Dr. Sci. (Economics), Assist. Professor, Deputy Director for Research and Innovations ([kudrina2007@mail.ru](mailto:kudrina2007@mail.ru))

**E.I. Kharlampenkov**, Cand.Sci (Eng), Assist. Professor of the Chair of Trade ([kotk123@yandex.ru](mailto:kotk123@yandex.ru))

**N.V. Zakharova**, Dr. Sci.(Economics), Professor of the Chair of World Economy ([nat\\_zakh@mail.ru](mailto:nat_zakh@mail.ru))

Received September 18, 2018

УДК 669.046

## ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА СИВЕРТСА К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ДЕГАЗАЦИИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ОТ РАСТВОРЕННОГО АЗОТА В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ ДОКРИТИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕННОСТЕЙ

*Захаров Н.И., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали и сплавов»  
Тупилко И.В., аспирант кафедры «Металлургия стали и сплавов» (irishhka89@gmail.com)*

Донецкий национальный технический университет  
(83001, Украина, Донецк ул. Артема, 58)

**Аннотация.** При компьютерном моделировании процессов тепломассопереноса при внепечной дегазации металлов (с достаточно высокой температурой плавления) от растворенного азота в электростатическом поле докритических напряженностей возникает проблема постановки граничного условия к уравнению конвективной диффузии на границе «вакуум – металл». Назначение компьютерного моделирования – оптимизация технологии. Классическая запись закона Сивертса не учитывает этого внешнего воздействия на расплав. Правильность предложенной авторами обобщающей записи этого закона, которая включает напряженность электростатического поля и степень ионизации атомов азота, растворенного в металле в поверхностном слое этой границы, подтверждена проверкой по трем критериям.

**Ключевые слова:** внепечная дегазация, азот, тепломассоперенос, компьютерное моделирование, закон Сивертса.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-920-921

Азот в расплавах железа и металлов с высокой температурой плавления растворим, а его молекулы диссоциированы на атомы [1].

В прошлом столетии начались исследования по рафинированию жидких металлов в электростатическом поле, среди которых наиболее масштабными по мнению авторов являются разработки, представленные в работе [2]. В них поле сверхкритических напряженностей срывает ионы удаляемой вредной примеси, в том числе и азота, с зеркала металла в условиях вакуумирования. Вместе с тем вопрос о степени ионизации атомов азота, растворенного в расплавах металлов, остается открытым.

Поле докритических напряженностей при дегазации стали от водорода лишь перераспределяет ионы этого газа по зеркалу металла [3]. Современные представления о форме нахождения атомов азота, растворенного в расплавах, должны включать в себя исторически сложившуюся концепцию электрически нейтральных атомов этого газа как частный вариант, относящийся к жидкому металлу недостаточно высокой температуры. При этом степень ионизации атомов азота возрастает с ростом температуры. Таким образом, при определенной достаточно высокой температуре расплава атомы азота, хотя бы частично, будут ионизированы.

При исследовании с позиций компьютерного моделирования процессов тепломассопереноса (массопереноса азота в расплаве при неравномерном распределении по его объему температуры) при дегазации перемеще-

ваемого металла воздействием вакуума и электростатического поля докритических напряженностей возникает проблема постановки граничного условия к уравнению конвективной диффузии. Классическая запись закона Сивертса не учитывает воздействия на жидкий металл этого внешнего поля. Обобщение данного соотношения может быть записано в виде:

$$C_n = K_N \sqrt{P_{N_2}} [(1-i) + iK(r, E)], \quad (1)$$

где  $C_n$  – концентрация атомов азота в поверхностном слое межфазной границы «вакуум – металл»;  $P_{N_2}$  – парциальное давление азота в вакуум-камере;  $K_N$  – постоянная Сивертса для азота;  $i$  – степень ионизации атомов азота в этом слое;  $K$  – безразмерная функция напряженности  $E$  электростатического поля и радиальной координаты  $r$  (в условиях осевой симметрии системы), определяемая решением уравнения Максвелла по методике работы [3].

Отметим, что функция, определяемая таким образом, при  $E = 0$  принимает значение  $K = 1$  и соотношение (1) преобразуется в классическую форму закона Сивертса. Аналогичная форма уравнения реализуется и при  $i = 0$ . Дополнительным доказательством правильности соотношения (1) является экспериментальное подтверждение наличия максимума в распределении  $C_n$  по координате  $r$  [4].

Как известно, повышение концентрации химически реагирующих частиц приводит к повышению скорости химической реакции.

Таким образом, наличие максимума в распределении  $C_n$  приводит к повышению скорости реакции молидации:  $2[N] = \{N_2\}$  на межфазной поверхности «вакуум-металл» (при этом реакция имеет второй порядок [5]). Последнее имеет решающее значение, если молидационное (кинетическое) звено участвует в лимитировании тепломассопереноса азота, растворенного в расплаве, при его внепечной дегазации [6].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Кайбичев А.В., Лепинский Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. – М.: Наука, 1983. – 120 с.
3. Zakharof N.I., Trojansky A.A., Djudkin D.A. Physical and chemical peculiarities liquid steel degassing from hydrogen during ladle treatment in electrostatic field // *Achievements of electrometallurgy*. 2014. No.1. С. 49 – 52.
4. Захаров Н.И. О постановке граничного условия к уравнению конвективной диффузии водорода в жидком металле под действием электростатического поля // *Инженерно- физический журнал*. 2017. Т. 90. № 3. С. 758 – 762.
5. Kazuo A., Koin I., Hiroshi S. Kinetics of nitrogen excretion by liquid iron // *Tetsu-To-Hagane. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1976. Vol. 62. No. 9. P. 1179 – 1188.
6. Явойский А.В., Явойский В.И., Терзьян С.П. Кинетические особенности дегазации расплавов на основе железа // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1981. № 7. С. 5 – 8.

Поступила 19 июня 2017 г.

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. No. 11, pp. 920–921.

### APPLICATION OF SIVERTS LAW TO THE STUDY OF HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES DURING THE MOLTEN METALS DEGASSING FROM DISSOLVED NITROGEN IN AN ELECTROSTATIC FIELD OF SUBCRITICAL STRENGTHS

*N.I. Zakharov, I.V. Tupilko*

Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

**Abstract.** In computer simulation of heat and mass transfer at metals ladle degassing (with a sufficiently high melting point) from the dissolved nitrogen in electrostatic field of subcritical tensions, there is a problem of statement of a boundary condition to the equation of convective diffusion on border “vacuum–metal”. The purpose of computer simulation was the technology optimization. Classical form of the Siverts law doesn’t consider the external impact on fusion. The authors offer the generalizing record of this law which includes tension of the electrostatic field and extent of atoms ionization of nitrogen dissolved in metal in upper layer of this border. Its correctness is confirmed by three-criteria check.

**Keywords:** ladle degassing, nitrogen, heat and mass transfer, computer simulation, Siverts law.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-920-921

#### REFERENCES

1. Fromm E., Gebhardt E. *Gase and kohlenstoff in metals*. Berlin: Springer-Verlag, 1976, 712 p. (Russ.ed.: Fromm E., Gebkhard E. *Газы и углерод в металлах*. Moscow: Metallurgiya, 1980, 712 p.).
2. Kaibichev A.V., Lepinskii B.M. *Rafinirovanie zhidkikh metallov i splavov v elektricheskom pole* [Refinement of liquid metals in electrostatic field]. Moscow: Nauka, 1983, 120 p. (In Russ.).
3. Zakharof N.I., Trojansky A.A., Djudkin D.A. Physical and chemical peculiarities liquid steel degassing from hydrogen during ladle treatment in electrostatic field. *Achievements of electrometallurgy*. 2014, no.1, pp. 49–52.
4. Zakharov N.I. On the formulation of the boundary condition to equation of convective diffusion of hydrogen in a liquid metal under the action of electrostatic field. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 2017, vol. 90, no. 3, pp. 758–762. (In Russ.).
5. Kazuo A., Koin I., Hiroshi S. Kinetics of nitrogen excretion by liquid iron. *Tetsu-To-Hagane. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1976, vol. 62, no. 9, pp. 1179–1188.
6. Yavoiskii A.V., Yavoiskii V.I., Terznyan S.P. Kinetic degassing peculiarities of liquid iron melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1981, no. 7, pp. 5–8. (In Russ.).

#### Information about the authors:

*N.I. Zakharov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy of Steel and Alloys”*

*I.V. Tupilko, Postgraduate of the Chair “Metallurgy of Steel and Alloys” (irishhka89@gmail.com)*

Received June 19, 2017

Над номером работали:

Леонтьев Л.И., главный редактор

Ивани Е.А., заместитель главного редактора

Потапова Е.Ю., заместитель главного редактора по развитию

Долицкая О.А., научный редактор

Расенец В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

---

Подписано в печать 30.11.2018. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бум. офсетная № 1.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,25. Заказ 8690. Цена свободная.

---

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС.  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4.  
Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

# IZVESTIYA

## FERROUS METALLURGY

