ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 62 Номер 5 2019



Влияние керамической вставки с завихрителем на газодинамику и теплообмен в воздушной фурме доменной печи

Влияние возврата собственного производства на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава ЖС6У

• ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Контроль фтора в металлургическом топливе

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамика жидких растворов азота в хроме

Термодинамический анализ процессов восстановления оксидов железа с использованием углерода и паров воды

• В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

Электронная теория восстановления: следствия для теории и практики извлечения металлов из руд

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY VOI. 62 NO. 5 2019

Web: www.fermet.misis.ru



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ № 5, 2019 Издается с января 1958 г. сжемесячю Том 62

BBEC1138 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 Цветметобработка». г. Москва)

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

БЕЛОВ В.Д. (Национальный исследовательский технологический иниверситет «МИСиС». г. Москва) БРОДОВ А.А., редактор раздела «Экономическая эффективность металлипгического производства» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва) ВОЛЫНКИНА Е.П. (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк)

ГЛЕЗЕР А.М. (Национальный исследовательский технологический иниверситет «МИСиС», г. Москва) ГОРБАТЮК С.М. (Национальный исследовательский технологический иниверситет «МИСиС». г. Москва)

ГРИГОРОВИЧ К.В., редактор раздела

«Металлургические технологии» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

ГРОМОВ 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. (Тульский государственный университет, г. Тула)

КОЛМАКОВ А.Г. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва) КОЛОКОЛЬЦЕВ В.М. (Магнитогорский государственный технический иниверситет. г. Магнитогорск) КОСТИНА М.В. (Инститит металлиргии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. г. Москва) КОСЫРЕВ К.Л. (АО «НПО «ШНИИТМаш», г. Москва) КУРГАНОВА Ю.А. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)

КVРНОСОВ В.В. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва) ЛАЗVТКИН С.С. (ГК «МетПром», г. Москва) ЛИНН Х. (ООО «Линн Хай Терм», Германия) ЛЫСАК В.И. (Волгоградский государственный технический иниверситет. г. Волгоград) МЫШЛЯЕВ Л.П. (Сибирский государственный индистриальный иниверситет. г. Новокизнеик) НИКУЛИН С.А. (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва) ОСТРОВСКИЙ О.И. (Университет Нового Южного Уэльса, Сидней, Австралия) ПОДГОРОДЕЦКИЙ Г.С., редактор раздела «Ресирсосбережение в черной металлиргии» (Наииональный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва)

ПЫШМИНЦЕВ И.Ю., редактор раздела «Инновашии в металлиргическом промышленном и лабораторном оборудовании, технологиях и материалах» (Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, г. Челябинск)

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

МИСиС

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

Журнал «Известия ВУЗов. Черная металлургия» зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций ПИ № ФС77-35456



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» (Наииональный 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 иниверситет «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. Новокизнеик) ЮСУПОВ В.С. (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва)

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 Akademy of Sciences, Moscow) V.M. KOLOKOL'TSEV (Magnitogorsk State Technical A.I. RUDSKOI (Peter the Great Saint-Petersburg University, Magnitogorsk) Polytechnic University, Saint-Petersburg) M.V. KOSTINA (Baikov Institute of Metallurgy and O.YU. SHESHUKOV (Ural Federal University, M.V. ASTAKHOV (National Research Technological Materials Science of RAS, Moscow) Ekaterinhurg) K.L. KOSYREV (JSC "NPO "TSNIITMash", Moscow) L.M. SIMONYAN, Editor of the section "Ecology YU.A. KURGANOVA (Bauman Moscow State S.O. BAISANOV (Abishev Chemical-Metallurgical Rational Use of Natural Resources" (National Research Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan) Technical University, Moscow) Technological University "MISIS", Moscow) V.D. BELOV (National Research Technological V.V. KURNOSOV (National Research Technological R.F. SINGER (Friedrich-Alexander University, University "MISIS", Moscow) Germany) A.A. BRODOV, Editor of the section "Economic S.S. LAZUTKIN (Group of Companies "MetProm", B.A. SIVAK (VNIIMETMASH Holding Company, efficiency of metallurgical production" (IP Bardin Moscow) Moscow) Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, H. LINN (Linn High Therm GmbH, Hirschbach, L.A. SMIRNOV (OJSC "Ural Institute of Metals", Germanu) Ekaterinburg) A.N. DMITRIEV (Institute of Metallurgy, Ural V.I. LYSAK (Volgograd State Technical University, S.V. SOLODOV, Editor of the section "Information Branch of the Russian Academy of Sciences, Ural Federal Volgograd) Technologies and Automatic Control in Ferrous L.P. MYSHLYAEV (Siberian State Industrial Metallurgy" (National Research Technological University A.V. DUB (JSC "Science and Innovations", Moscow) University, Novokuznetsk) "MISIS", Moscow) M.R. FILONOV, Editor of the section "Material S.A. NIKULIN (National Research Technological M. SPEIDEL (Swiss Academy of Materials, Switzerland) science" (National Research Technological University University "MISIS", Moscow) N.A. SPIRIN (Ural Federal University, Ekaterinburg) O.I. OSTROVSKI (University of New South Wales, TANG GUOI (Institute of Advanced Materials of A.M. GLEZER (National Research Technological Sidney, Australia) Tsinghua University, Shenzhen, China) G.S. PODGORODETSKII, Editor of the section M.V. TEMLYANTSEV (Siberian State Industrial S.M. GORBATYUK (National Research Technological "Resources Saving in Ferrous Metallurgy" (National University, Novokuznetsk) Research Technological University "MISIS", Moscow) E.P. VOLYNKINA (Siberian State Industrial K.V. GRIGOROVICH, Editor of the section "Metallur-I.YU. PYSHMINTSEV, Editor of the section University, Novokuznetsk) gical Technologies" (Baikov Institute of Metallurgy and "Inovations in metallurgical industrial and A.B. YUR'EV (OJSC "ZSMK", Novokuznetsk) laboratory equipment, technologies and materials" V.S. YUSUPOV (Baikov Institute of Metallurgy and V.E. GROMOV (Siberian State Industrial University, (Russian Research Institute of the Pipe Industry, Materials Science of RAS, Moscow) Cheluabinsk) M. ZINIGRAD (Ariel University, Israel) TS.V. RASHEV, Editor of the section "Superduty steel" A.G. KOLMAKOV (Baikov Institute of Metallurgy and (Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria) V.I. ZOLOTUKHIN (Tula State University, Tula)

Founders:



G.V. ASHIKHMIN (ISC "Institute

Tsvetmetobrabotka". Moscow)

University "MISIS", Moscow)

University "MISIS", Moscow)

University, Ekaterinburg)

"MISIS", Moscow)

Novokuznetsk)

University "MISIS", Moscow)

University "MISIS", Moscow)

Materials Science of RAS. Moscow)

Materials Science of RAS, Moscow)

Moscow)



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@misis.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 Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Рогачев С.О., Стомахин А.Я., Никулин С.А., Кадач М.В., Хаткевич В.М. Структура и механические свойства аустенитных Cr-Ni-Ti сталей после высокотемпературного азотирования .. 366

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Большов Л.А., Корнейчук С.К. Термодинамика жидких раство-	
ров азота в хроме	387
Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Термодинамический анализ про-	
цессов восстановления оксидов железа с использованием	
углерода и паров воды	394

в порядке дискуссии

Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П. Электронная	
теория восстановления: следствия для теории и практики из-	
влечения металлов из руд	407

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019. Vol. 62. No. 5

CONTENTS

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

S.M. Corbetvulz, Vu.S. Torosov, I.A. Lovitskii, A.C. Bodyulz

A.E. Titlyanov Effect of a ceramic insert with swirler on gas dy- namics and heat exchange in a blast furnace tuyere
D.V. Gorkusha, K.V. Grigorovich, A.V. Karasev, O.A. Komolova Content modification of different types of nonmetallic inclusions during low-carbon IF steel ladle treatment
 Yu.I. Eremenko, D.A. Poleshchenko Development and industrial testing of the system of slag cut-off at steel casting process
 S.O. Rogachev, A.Ya. Stomakhin, S.A. Nikulin, M.V. Kadach, V.M. Khatkevich Structure and mechanical properties of austenitic Cr-Ni-Ti steels after high-temperature nitriding

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk Thermodynamics of liquid nitrogen	
solutions in chromium	387
Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina Thermodynamic analysis of iron oxi-	
des reduction using carbon and water vapour	394

IN THE ORDER OF DISCUSSION

V.E. Roshchin, P.A. Gamov, A.V. Roshchin, S.P. Salikhov Electron	
theory of metals reduction: theory and methods of metals extrac-	
tion from various types of ore	. 407

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 337 – 344. © 2019. Горбатюк С.М., Тарасов Ю.С., Левицкий И.А., Радюк А.Г., Титлянов А.Е.

УДК 669.16.22:621.793

ВЛИЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ВСТАВКИ С ЗАВИХРИТЕЛЕМ НА ГАЗОДИНАМИКУ И ТЕПЛООБМЕН В ВОЗДУШНОЙ ФУРМЕ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

Горбатюк С.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой инжиниринга технологического оборудования Тарасов Ю.С., аспирант кафедры инжиниринга технологического оборудования (trsi@mail.ru) Левицкий И.А., к.т.н., доцент кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих

промышленных технологий

Радюк А.Г., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник кафедры обработки металлов давлением Титлянов А.Е., к.т.н., старший научный сотрудник кафедры обработки металлов давлением

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

Аннотация. Применение природного газа позволяет снизить количество кокса, необходимого для получения чугуна. В обычной фурме природный газ прижимается к поверхности дутьевого канала потоком горячего дутья и плохо смешивается с ним, что приводит к неполному сжиганию природного газа и его пиролизу. Одним из способов улучшения перемешивания природного газа и горячего дутья является установка завихрителя в дутьевом канале. Однако интенсификация горения природного газа внутри фурмы в этих случаях может привести к прогару внутреннего стакана. Для решения проблемы перемешивания природного газа и горячего дутья в дутьевом канале воздушной фурмы проведено моделирование газодинамики и ее теплового состояния в среде AnsysFluent 18.2 при использовании теплоизолирующей вставки с завихрителем, выполненном в виде кольцевого выступа в разных местах по длине вставки. Приняты упрощающие допущения, в числе которых область моделирования включала в себя не только текучую среду внутри дутьевого канала, но и теплоизолирующую вставку, т.е. решалась сопряженная задача теплообмена, а процессы передачи теплоты воде системы охлаждения учитывались в расширенных граничных условиях. Упрощенная схема расчетной области создана в приложении DesignModeler, а расчетная сетка – в приложении AnsysMeshing. Заданы граничные условия для дутья, природного газа, а также для границы вставки с воздушным зазором, отделяющим ее от внутреннего стакана, и текучей среды с рыльной частью. Учитывая симметрию расчетной области, вычисления проводили для половины фурмы. Установлено, что перемешивание природного газа и горячего дутья улучшается по мере смещения завихрителя по длине вставки к выходу из дутьевого канала. При этом диаметр дутьевого канала в месте завихрителя не меньше, чем на выходе из фурмы. Смещение завихрителя к выходу из дутьевого канала приводит к уменьшению тепловой нагрузки на вставку, что способствует повышению ресурса ее работы.

Ключевые слова: доменная печь, воздушная фурма, моделирование в среде AnsysFluent, газодинамика, теплообмен, горение природного газа, завихритель, тепловые потери.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-337-344

Введение

Известны различные способы повышения эффективности работы металлургического оборудования [1 – 10]. Применительно к доменному производству одним из важнейших элементов конструкции, определяющих эффективность работы доменной печи, являются воздушные фурмы [11, 12]. Через них в доменную печь поступает природный газ и горячее дутье, обогащенное кислородом. Применение природного газа позволяет снизить количество кокса, необходимое для получения чугуна. При этом коэффициент замены уменьшается с увеличением количества подаваемого природного газа [13].

Значение коэффициента замены кокса природным газом зависит от эффективности его смешения с дутьем [14 – 16]. В обычной фурме природный газ прижимается к поверхности дутьевого канала потоком горя-

чего дутья и плохо смешивается с ним, что приводит к неполному сжиганию природного газа и его пиролизу. Поэтому проблема полноты сжигания природного газа является актуальной [17–19]. Основное направление решения данной задачи – это улучшение перемешивания природного газа и горячего дутья различными способами:

 подача природного газа в нескольких местах, например, по двум трубочкам [20];

- вывод газового патрубка в дутьевой канал [21];

 воздействие акустических или механических колебаний на струю природного газа [22].

Эффективным способом повышения доли применяемого природного газа оказался его предварительный подогрев [23].

Одним из вариантов улучшения перемешивания природного газа и горячего дутья является установка завихрителя в дутьевом канале или локальное изменение диаметра дутьевого канала [20]. Однако интенсификация горения природного газа внутри фурмы в этих случаях может привести к прогару внутреннего стакана. В связи с этим необходимо одновременно проводить мероприятия по улучшению горения природного газа и теплозащите внутреннего стакана фурмы различными способами: футеровкой, вставками, нанесением покрытий и др. [24].

Постановка задачи

Для защиты внутреннего стакана от прогара, снижения через него тепловых потерь и улучшения смешения природного газа с дутьем рассмотрен случай установки керамической вставки с завихрителем в виде кольцевого выступа в дутьевой канал с воздушным зазором между ними.

Принципиальный вид фурмы отображен на рис. 1.

В дутьевой канал фурмы поступают обогащенный кислородом разогретый воздух и природный газ. Вода для охлаждения циркулирует между внутренним и наружным стаканами и омывает рыльную часть.

Большое количество работ посвящено моделированию процессов, происходящих в доменной печи [25 – 29], а также изучению работы воздушных фурм [30 – 32].

Целью данного исследования является моделирование процессов движения текучих сред, теплообмена и горения природного газа в дутьевом канале для четырех случаев:

 вставка в дутьевой канал выполнена без завихрителя (базовый вариант *a*);

 завихритель на вставке выполнен перед газовым патрубком (вариант δ);

 завихритель на вставке выполнен после газового патрубка (вариант в);

 завихритель на вставке выполнен внизу вставки (вариант *г*, диаметр дутьевого канала в месте завихрителя не меньше, чем на выходе из фурмы).

Моделирование газодинамики, горения и теплообмена проводили в среде Ansys Fluent 18.2 для условий ДП № 5 ОАО «Северсталь». Принятые упрощающие допущения соответствуют указанным в работе [21]. Отличие заключается только в том, что рассматривается область моделирования, включающая в себя не только текучую среду внутри дутьевого канала, но и теплоизолирующую вставку, т. е. решается сопряженная задача теплообмена.

Схема расчетной области с учетом симметрии была создана в приложении Design Modeler.

Геометрические размеры отдельных частей (тел) расчетной области для рассматриваемых случаев приведены в табл. 1.

Для численного решения уравнений движения, неразрывности, переноса характеристик турбулентности и конвективной диффузии компонентов в приложении Ansys Meshing создавалась расчетная сетка, пример которой для варианта б изображен на рис. 2.

При моделировании рассматривалась стационарная задача, для газодинамической задачи применялся решатель по давлению. Использовалась стандартная *k*-є модель турбулентности со стандартными пристеночными функциями. Кроме этого, решались уравнения энергии и конвективной диффузии для компонент системы метан-воздух с учетом возможного горения. Для описания взаимного влияния химических реакций и турбулентности была выбрана модель Finite Rate/ Eddy dissipation.

Компоненты смеси метан-воздух рассматривались в приближении идеального газа, т. е. плотность считалась зависящей от давления и температуры. В качестве материала рыльной части фурмы и внутреннего стакана рассматривалась медь, свойства которой взяты из базы данных Ansys Fluent. В качестве материала вставки задавали корунд (плотность 2900 кг/м³, удельная теплоемкость 930 Дж/(кг·К) и коэффициент теплопроводности 3,0 Вт/(м·К)). Зазор считался заполненным воздухом (свойства из базы данных Ansys Fluent).

Граничные условия для дутья задавались в соответствии с параметрами дутья во входном сечении:



Рис. 1. Конструкция воздушной фурмы:

1 – наружный стакан; 2 – внутренний стакан; 3 – рыльная часть;
 4 – фланец; 5 – водоохлаждаемая полость; 6 – вставка с завихрителем;
 7 – воздушный зазор;
 8 – газовый патрубок;
 9 – дутьевой канал;
 10 – обогащенный воздух;
 11 – природный газ;
 12 – печная среда

Fig. 1. Scheme of the tuyere:

1 - external cylinder; 2 - internal cylinder; 3 - tuyere nose; 4 - flange;
5 - water cooled hollow; 6 - insert with swirler; 7 - air gap;
8 - gas pipe; 9 - air passage; 10 - enriched air; 11 - natural gas;
12 - furnace atmosphere

Таблица 1

Основные размеры расчетной области

Table 1. Basic dimensions of computational space

Области	Радиус, мм		Π	
Область	начальный	конечный	длина, мм	
Газообразная смесь в области вставки	109	82	376	
Газообразная смесь внутри рыльной части	82	75	115	
Цилиндрическая часть	109	109	200	
Тороидальная трубка подачи газа	$r_{_{\rm BHeIII}} = 242$	$r_{\rm внутр} = 202$	53°	
Вставка	119	92	376	
Завихритель на вставке:				
вариант б	107,57; 92,57	106,13; 91,13	20	
вариант в	99,521; 84,521	98,085; 83,085	20	
вариант г	91,479; 76,479	90,043; 75,043	20	

Тип сечения	mass flow inlet
Состав дутья, %	30 O ₂ , 70 N ₂
Температура дутья, °С	1200
Массовый расход дутья, кг/с	4,539
Давление дутья (избыточное), Па	303 975
Уровень турбулентных пульсаций, %	5
Гидравлический диаметр, м	0,218

Граничные условия для природного газа задавались в соответствии с параметрами природного газа во входном сечении:

Тип сечения	. mass flow inlet
Состав, %	. 100 CH ₄
Массовый расход природного газа, кг/с	. 0,283
Давление природного газа (избыточное), Па.	. 506 625
Температура природного газа, °С	. 27
Уровень турбулентных пульсаций, %	. 5
Гидравлический диаметр, м	. 0,033

На наружной поверхности вставки задавались расширенные граничные условия, учитывающие наличие воздушного зазора толщиной 1 мм и слоя меди толщи-



Рис. 2. Расчетная сетка для случая установки завих
рителя перед газовым патрубком (вариант $\boldsymbol{\delta})$

Fig. 2. Computational grid for swirler installation in front of the gas pipe (variant δ)

ной 6 мм, на внешней поверхности которого происходит конвективное взаимодействие со средой, имеющей температуру 27 °C, с коэффициентом теплоотдачи $\alpha = 5815 \text{ Br/}(\text{m}^2 \cdot \text{K}).$

На границе текучей среды с рыльной частью также задавались расширенные граничные условия, учитывающие наличие слоя меди толщиной 14 мм, на внешней поверхности которого происходит конвективное взаимодействие со средой, имеющей температуру 27 °C, с коэффициентом теплоотдачи $\alpha = 5815$ BT/(м²·K).

Для согласования решений, получаемых для скорости и давления, использовали сопряженный метод (Coupled). Для пространственной дискретизации давления выбран метод PRESTO. Для остальных искомых величин ограничились методами первого порядка.

Задавалась допустимая погрешность, предлагаемая по умолчанию (по всем переменным $1 \cdot 10^{-3}$, для температуры $1 \cdot 10^{-6}$).

Результаты моделирования и анализ

Основные результаты моделирования приведены в табл. 2 и на рис. 3 – 5.

Полученные даные позволяют прийти к выводу, что применение завихрителя приводит к увеличению кинетической энергии турбулентности, температуры и скорости дутья на выходе из дутьевого канала.

По мере смещения завихрителя по длине вставки в целом увеличивается уровень кинетической энергии турбулентности (табл. 2, рис. 3). Это приводит к улучшению перемешивания природного газа и горячего дутья, а, следовательно, повышению полноты сгорания природного газа, что видно по приведенным в табл. 2 значениям теплоты реакции горения. В результате увеличиваются суммарные тепловые потери через дутьевой канал, причем значительная их доля приходится на рыльную часть, а также выходящий поток теплоты через дутьевой канал и температура текучей среды на выходе из дутьевого канала.

В то же время снижается тепловая нагрузка на вставку, о чем свидетельствуют среднее значение температуры текучей среды и температуры вставки, в том числе и на различных ее поверхностях.

Выводы

Для решения проблемы перемешивания природного газа и горячего дутья в дутьевом канале воздушной фурмы проведено моделирование газодинамики и ее теплового состояния при использовании теплоизолирующей вставки с завихрителем, выполненным в виде кольцевого выступа в разных местах по длине вставки.

Установлено, что перемешивание природного газа и горячего дутья по мере смещения завихрителя по длине вставки к выходу из дутьевого канала улучшается.

По мере смещения завихрителя к выходу из дутьевого канала уменьшается тепловая нагрузка на вставку, что способствует повышению ресурса ее работы.

Таблица 2

Сопоставление результатов моделирования процессов, происходящих в фурме с керамической вставкой

Table 2. Matching of process simulation data occurring in the tuyere with ceramic insert

Показатель	Без завихрителя (вариант <i>а</i>)	Завихритель до газового патрубка (вариант б)	Завихритель после газового патрубка (вариант в)	Завихритель внизу вставки (вариант г)
Потери через стенку рыльной части, кВт	54,8	59,8	62,4	66,8
Потери через вставку, кВт	9,2	10,8	9,8	9,2
Суммарные потери через стенки, кВт	64,0	70,6	72,2	76,0
Выходящий поток теплоты через дутьевой канал, кВт	6175,0	7182,2	7572,2	7668,6
Теплота реакции горения, кВт	158,0	665,1	861,1	911,0
Максимальное и среднее значение кинети- ческой энергии турбулентности, м ² /с ²	9051,8 1028,7	49 841,0 4052,4	104 742,2 5115,4	103 166,5 5148,0
Среднее значение температуры текучей среды, К	1422,1	1481,7	1462,1	1463,3
Среднее значение температуры текучей среды на выходе из дутьевого канала, К	1378,7	1516,0	1565,6	1605,7
Среднее значение температуры вставки, К	1397,2	1581,9	1480,0	1456,3
Среднее значение температуры поверхно- сти вставки со стороны дутьевого канала, К	1457,6	1653,9	1546,0	1520,1
Среднее значение температуры поверхности вставки со стороны внутреннего стакана, К	1334,4	1508,9	1411,1	1375,9



Рис. 3. Поле кинетической энергии турбулентности для четырех вариантов

Fig. 3. Field of turbulent kinetic energy for four variants



Рис. 4. Температура вставки и газовой среды для четырех вариантов

Fig. 4. Temperature of the insert and gas environment for four variants



Рис. 5. Скорость потока газовой среды для четырех вариантов

Fig. 5. Velocity of gas environment flow for four variants

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Радюк А.Г., Горбатюк С.М., Герасимова А.А. Использование метода электродуговой металлизации для восстановления рабочих поверхностей узких стенок толстостенных слябовых кристаллизаторов // Металлург. 2011. № 6. С. 54 – 57.
- Баст Ю., Горбатюк С.М., Крюков И.Ю. Горизонтальная установка непрерывного литья заготовок НСС-12000 // Металлург. 2011. № 2. С. 56 – 57.
- Захаров А.Н., Горбатюк С.М., Борисевич В.Г. Модернизация пресса для производства огнеупоров // Металлург. 2008. № 7. С. 58 – 59.
- Баст Ю., Горбатюк С.М., Крюков И.Ю. Исследование температурных полей кристаллизатора горизонтальной установки непрерывного литья заготовок // Металлург. 2011. № 3. С. 37 – 39.
- Кобелев О.А., Зиновьев А.В., Цепин М.А. Изготовление крупногабаритных толстолистовых заготовок методом ковки // Тяжелое машиностроение. 1991. № 9. С. 21 – 24.
- Зарапин А.Ю., Шур А.И., Чиченев Н.А. Совершенствование агрегата прокатки алюминиевой ленты, плакированной коррозионно-стойкой сталью // Сталь. 1999. № 10. С. 59 – 71.
- Зарапин А.Ю., Левицкий Л.А., Мокрецов А.С., Чиченев Н.А. Моделирование процесса прокатки трехслойных лент с применением электроконтактного нагрева // Сталь. 1999. № 7. С. 61 – 64.
- Зарапин А. Ю., Станишевский С.Э., Чиченев Н.А. Линия для непрерывного получения полос с газотермическим покрытием из никелевых сплавов // Тяжелое машиностроение. 1999. № 6. С. 16 – 20.
- Бардовский А.Д., Горбатюк С.М., Керопян А.М., Бибиков П.Я. Оценка параметров разгонных дисков центробежной мельницы с учетом характера движения частиц материала по их рабочим поверхностям // Трение и износ. 2018. Т. 39. № 4. С. 409 – 414.

- Bardovsky A., Gerasimova A., Aydunbekov A. The principles of the milling equipment improvement // MATEC Web of Conferences. 2018. No. 224. Article No. 01019.
- Кириллова Н.Л., Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Горбатюк С.М. Использование газотермического покрытия и обмазки для совершенствования работы воздушных фурм доменных печей // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. Т. 56. № 3. С. 3 7.
- Filatov S., Kurunov I., Tihonov D. Reserves for rasing the efficiency of blast furnace process // Proceedings of 7th European Coke and Ironmaking Congress – ECIC. 2016. P. 184 – 191.
- Филатов С.В., Курунов И.Ф., Грачев С.Н. и др. Доменное производство НЛМК: традиции, инновации, развитие // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2014. № 10. С. 30 – 34.
- 14. Murao Akinori, Fukada Kiyoshi, Matsuno Hidetoshi etc. Effect of natural gas injection point on combustion and gasification efficiency of pulverized coal under blast furnace condition // Tetsu To Hagane – Journal of The Iron And Steel Institute of Japan. 2018. Vol. 104. No. 5. P. 243 – 252.
- 15. Ueki Yasuaki, Yoshiie Ryo, Naruse Ichiro etc. Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal: 13th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, Dunhuang, Gansu, China, Aug. 31 – Sep. 04, 2015 // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 161. P. 289 – 294.
- 16. Shen Yuansheng, Zhou Yuanyuan, Zhu Tao etc. Thermotechnical performance of an air-cooled tuyere with air cooling channels in series // Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 53. No. 1. P. 81 – 98.
- 17. Liu Xiang, Tang Guangwu, Silaen Armin K. etc. Investigation of heat transfer phenomena in blast furnace tuy-ere/blowpipe region // Proceedings of the Asme Summer Heat Transfer Conference. 2017. Vol. 1 (V001t02a007).
- **18.** Zhou Zhenfeng, Wang Guang. Effect of recycled gas temperature on coal combustion in oxygen blast furnace: Proceedings of the 2017 6th

International Conference on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2017) // AER-Advances in Engineering Research. Vol. 143. P. 1076 - 1079.

- Pistorius P. Chris, Gibson Jorge, Jampani Megha. Natural gas utilization in blast furnace ironmaking: tuyere injection, shaft injection and prereduction: Symposium on Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies An EPD Symposium in Honor of Ramana G. Reddy, San Diego, CA, Feb. 26 Mar 02, 2017 // Minerals Metals & Materials Series. P. 283 292.
- 20. Пат. 2191830 РФ, С21В7/16. Воздушная фурма доменной печи / В.Н. Логинов, В.И. Нетронин, В.А. Шатлов и др. № 2001129265/02; заявл. 30.10.01; опубл. 27.10.02. Бюл. № 30.
- Левицкий И.А., Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Сидорова Т.Ю. Влияние способа подачи природного газа на газодинамику и теплообмен в воздушной фурме доменной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 357 – 363.
- Пат. 2245373 РФ, С21В7/16. Дутьевая фурма доменной печи / В.Н. Логинов, М.Ю. Суханов, А.Д. Ухов и др. № 2003111093/02; заявл. 17.04.03; опубл. 27.01.05. Бюл. № 3.
- 23. Пат. 2449022 РФ, С21В7/16. Способ охлаждения фурмы воздушного дутья и подачи природного газа в доменную печь и устройство для его осуществления / Л.А. Зайнуллин, С.В. Филатов, А.В. Кушнарев и др. № 2010123224/02; заявл. 07.06.10; опубл. 20.12.11. Бюл. № 35.
- 24. Pathak A., Sivakumar G., Prusty D. etc. Thermal spray coatings for blast furnace tuyere application: 6th Asian Thermal Spray Conf. (ATSC) Hyderabad, India, Nov. 24 – 26, 2014 // Journal of Thermal Spray Technology. 2015. Vol. 24. No. 8. P. 1429 – 1440.
- **25.** Wang Hongtao, Chu Mansheng, Guo Tonglai etc. Mathematical simulation on blast furnace operation of coke oven gas injection in

combination with top gas recycling // Steel Research International. 2016. Vol. 87. No. 5. P. 539 – 549.

- 26. Reza Safavi N., Anders T., Tord J., Lage Ingemar. Mathematical model of solid flow behavior in a real dimension blast furnace // ISIJ International. 2013. Vol. 53. No. 6. P. 979 – 987.
- 27. Zhang Haigang, Yin Yixin, Zhang Sen. An improved ELM algorithm for the measurement of hot metal temperature in blast furnace // Neurocomputing. 2016. Vol.174. Spec. Issue. Part A. P. 232 237.
- 28. Mandal G.K., Sau D.C., Das S.K. A steady state thermal and material balance model for an iron making blast furnace and its validation with operational data // Transactions of The Indian Institute of Metals. 2014. Vol. 67. No. 2. P. 209 221.
- 29. Ma X., Chen L., Xu J. Mechanical model and calculation of dry masonry brick lining of blast furnace hearth // ISIJ International. 2018. Vol. 58. No. 7. P. 1191 – 1197.
- 30. Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Спирин Н.А. Повышение стойкости воздушных фурм доменных печей // Металлург. 2018. Т. 62. № 3 – 4. С. 322 – 325.
- Fu Dong, Tang Guangwu, Zhao Yongfu etc. Integration of tuyere, raceway and shaft models for predicting blast furnace process // JOM. 2018. Vol. 70. No. 6. P. 951 – 957.
- 32. Dong Zeshang, Wang Jingsong, Zuo Haibin etc. Analysis of gassolid flow and shaft-injected gas distribution in an oxygen blast furnace using a discrete element method and computational fluid dynamics coupled model // Particuology. 2017. Vol. 32. P. 63 72.

Поступила в редакцию 17 октября 2018 г. После доработки 14 апреля 2019 г. Принята к публикации 15 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 337–344.

EFFECT OF A CERAMIC INSERT WITH SWIRLER ON GAS DYNAMICS AND HEAT EXCHANGE IN A BLAST FURNACE TUYERE

S.M. Gorbatyuk, Yu.S. Tarasov, I.A. Levitskii, A.G. Radyuk, A.E. Titlyanov

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

Abstract. The use of natural gas can reduce the amount of coke needed to produce cast iron. In a common tuyere natural gas is pressed against the surface of the air passage by a stream of hot blow and mixes poorly with it. It leads to incomplete burning of natural gas and its pyrolysis. One way to improve the mixing of natural gas and hot blow is to install the swirler in the air passage. In this case, however, intensification of natural gas burning inside the tuyere can lead to a burnout of the inner cylinder. In Ansys Fluent 18.2, using insulation insert with a swirler made in the form of a collar step at different places along the length of the insert, simulation of gas dynamics and its thermal state is carried out to solve the problem of mixing natural gas and hot blow in the air passage of tuyere. Simpler assumptions were adopted. Among which the simulation area included not only the fluid medium inside the air passage, but also the insulation insert, i.e. the associated problem of heat exchange was solved, and the processes of transfer of heat to water of the cooling system are taken into account in extended boundary conditions. The simplified calculation area scheme was created in the DesignModeler application, and the calculated grid was created in the AnsysMeshing application. The boundary conditions were set for blow (natural gas), as well as for the border of the insert with an air gap separating it from the internal cylinder and the fluid with the tuyere nose. Taking into account the symmetry of the computation region, the calculations were made for the half of tuyere. It has been found that mixing of natural gas and hot blow improves as the swirler moves along the length of the insert to the exit from the air passage. At the same time, in the swirler place the diameter of air passage is not less than downstream of the tuyere. The swirler's shift toward the exit from air passage reduces the thermal load on the insert, thereby increasing its service life.

Keywords: blast furnace, tuyere, simulation in Ansys Fluent environment, gas dynamics, heat exchange, natural gas burning, swirler, heat losses.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-337-344

REFERENCES

- Radyuk A.G., Gorbatyuk S.M., Gerasimova A.A. Use of electricarc metallization to recondition the working surfaces of the narrow walls of thick-walled slab molds. *Metallurgist.* 2011, vol. 55, no. 5-6, pp. 419–423.
- Bast Yu., Gorbatyuk S.M., Kryukov I.Yu. Horizontal HCC-12000 unit for the continuous casting of semifinished products. *Metallurgist*. 2011, vol. 55, no. 1-2, pp. 116–118.
- Zakharov A.N., Gorbatyuk S.M., Borisevich V.G. Modernizing a press for making refractories. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 7-8, pp. 420–423.
- 4. Bast Yu., Gorbatyuk S.M., Kryukov I.Yu. Study of the temperature fields in the mold of a horizontal continuous caster. *Metallurgist*. 2011, vol. 55, no. 3-4, pp. 163-166.
- Kobelev O.A., Zinov'ev A.V., Tsepin M.A. Production of largesized plate billets by forging. *Tyazheloe mashinostroenie*. 1991, no. 9, pp. 21–24. (In Russ.).

- 6. Zarapin A.Yu., Shur A.I., Chichenev N.A. Improvement of the unit for rolling aluminum strip clad with corrosion-resistant steel. *Steel in Translation*. 1999, vol. 29, no. 10, pp. 69–71.
- Zarapin A.Yu., Levitskij L.A., Mokretsov A.S., Chichenev N.A. Modeling of rolling the three-layer bands with resistance heating. *Steel in Translation*. 1999, no. 7, pp. 61–64. (In Russ.).
- Zarapin A. Yu., Chichenev N.A. Designing lines for the production of composite materials, based on the object-oriented approach. *Tyazheloe Mashinostroenie.* 1999, no. 6, pp. 16–20. (In Russ.).
- Bardovskii A.D., Gorbatyuk S.M., Keropyan A.M., Bibikov P.Ya. Assessing parameters of the accelerator disk of centrifugal mill taking into account features of particle motion on the disk surface. *Trenie i iznos.* 2018, vol. 39, no. 4, pp. 409–414. (In Russ.).
- Bardovsky A., Gerasimova A., Aydunbekov A. The principles of the milling equipment improvement. *MATEC Web of Conferences*. 2018, no. 224. Article no. 01019.
- Kirillova N.L., Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Gorbatyuk S.M. Gasproducing shielded coating and thermal covering use to improve the performance of blast furnaces air tuyers. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, vol. 56, no. 3, pp. 3–7. (In Russ.).
- 12. Filatov S., Kurunov I., Tihonov D. Reserves for raising the efficiency of blast furnace process. In: *Proceedings of 7th European Coke* and Ironmaking Congress ECIC, 2016, pp. 184–191.
- Filatov S.V., Kurunov I.F., Grachev S.N. etc. Blast furnace production of NLMK: tradition, innovation, development. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2014, no. 10, pp. 30–34. (In Russ.).
- Murao Akinori, Fukada Kiyoshi, Matsuno Hidetoshi etc. Effect of natural gas injection point on combustion and gasification efficiency of pulverized coal under blast furnace condition. *Tetsu To Hagane – Journal of The Iron And Steel Institute of Japan.* 2018, vol. 104, no. 5, pp. 243–252.
- Ueki Yasuaki, Yoshiie Ryo, Naruse Ichiro etc. Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal. 13th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry, Dunhuang, Gansu, China, Aug. 31 – Sep. 04, 2015. Fuel Processing Technology. 2015, vol. 161, pp. 289–294.
- Shen Yuansheng, Zhou Yuanyuan, Zhu Tao etc. Thermotechnical performance of an air-cooled tuyere with air cooling channels in series. *Heat and Mass Transfer*. 2017, vol. 53, no. 1, pp. 81–98.
- Liu Xiang, Tang Guangwu, Silaen Armin K. etc. Investigation of heat transfer phenomena in blast furnace tuyere/blowpipe region. *Proceedings of the Asme Summer Heat Transfer Conf.*, 2017, vol. 1 (V001t02a007).
- Zhou Zhenfeng, Wang Guang. Effect of Recycled gas temperature on coal combustion in oxygen blast furnace: Proceedings of the 2017 6th Int. Conf. on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2017). AER-Advances in Engineering Research. vol. 143, pp. 1076–1079.
- 19. Pistorius P. Chris, Gibson Jorge, Jampani Megha. Natural gas utilization in blast furnace ironmaking: tuyere injection, shaft injection and prereduction. In: Symposium on Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies An EPD Symposium in Honor of Ramana G. Reddy, San Diego, CA, Feb. 26 Mar 02, 2017. Minerals Metals & Materials Series, pp. 283–292.
- 20. Loginov V.N., Netronin V.I., Shatlov V.A. etc. Vozdushnaya furma domennoi pechi [Air tuyere of a blast furnace]. Patent RF no. 2191830 RF, S21V7/16; no. 2001129265/02. Byulleten' izobretenii. 2002, no. 30. (In Russ.).
- **21.** Levitskii I.A., Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Sidorova T.Yu. Influence of the method of natural gas supplying on gas dynamics and

heat transfer in air tuyere of blast furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 357–363. (In Russ.).

- 22. Loginov V.N., Sukhanov M.Yu., Ukhov A.D. etc. Dut'evaya furma domennoi pechi [Blowing tuyere of a blast furnace]. Patent RF no. 2245373 RF, S21V7/16; no. 2003111093/02. Byulleten' izobretenii. 2005, no. 3. (In Russ.).
- 23. Zainullin L.A., Filatov S.V., Kushnarev A.V. etc. Sposob okhlazhdeniya furmy vozdushnogo dut'ya i podachi prirodnogo gaza v domennuyu pech' i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [Method of air blast tuyere cooling and the supply of natural gas to a blast furnace and device for its implementation]. Patent RF no. 2449022 RF, S21V7/16; no. 2010123224/02. Byulleten' izobretenii. 2011, no. 35. (In Russ.).
- 24. Pathak A., Sivakumar G., Prusty D. etc. Thermal spray coatings for blast furnace tuyere application: 6th Asian Thermal Spray Conf. (ATSC) Hyderabad, India, Nov. 24-26, 2014. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015, vol. 24, no. 8, pp. 1429–1440.
- 25. Wang Hongtao, Chu Mansheng, Guo Tonglai etc. Mathematical simulation on blast furnace operation of coke oven gas injection in combination with top gas recycling. *Steel Research International*. 2016, vol. 87, no. 5, pp. 539–549.
- Reza Safavi. N., Anders T., Tord J., Lage Ingemar. Mathematical model of solid flow behavior in a real dimension blast furnace. *ISIJ International*. 2013, vol. 53, no. 6, pp. 979–987.
- Zhang Haigang, Yin Yixin, Zhang Sen. An improved ELM algorithm for the measurement of hot metal temperature in blast furnace. *Neurocomputing*. 2016, vol. 174, Spec. Issue, part A, pp. 232–237.
- Mandal G.K., Sau D.C., Das S.K. A steady state thermal and material balance model for an iron making blast furnace and its validation with operational data. *Transactions of The Indian Institute of Metals*. 2014, vol. 67, no. 2, pp. 209–221.
- Ma X., Chen L., Xu J. Mechanical model and calculation of dry masonry brick lining of blast furnace hearth. *ISIJ International*. 2018, vol. 58, no. 7, pp. 1191–1197.
- Zainullin L.A., Epishin A.Yu., Spirin N.A. Extending the life of blast-furnace air tuyeres. *Metallurgist*. 2018, vol. 62, no. 3-4, pp. 322–325.
- **31.** Fu Dong, Tang Guangwu, Zhao Yongfu etc. Integration of tuyere, raceway and shaft models for predicting blast furnace process. *JOM*. 2018, vol. 70, no. 6, pp. 951–957.
- **32.** Dong Zeshang, Wang Jingsong, Zuo Haibin etc. Analysis of gassolid flow and shaft-injected gas distribution in an oxygen blast furnace using a discrete element method and computational fluid dynamics coupled model. *Particuology*. 2017, vol. 32, pp. 63–72.

Information about the authors:

S.M. Gorbatyuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Engineering of Technological Equipment"

Yu.S. Tarasov, Postgraduate of the Chair "Engineering of Technological Equipment" (trsi@mail.ru)

I.A. Levitskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies"

A.G. Radyuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher of the Chair "Metal Forming"

A.E. Titlyanov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Chair "Metal Forming"

> Received October 17, 2018 Revised April 14, 2019 Accepted April 15, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 345 – 352. © 2019. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А.

УДК 669.16

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КЛАССА IF^{*}

Горкуша Д.В.¹, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий

и защиты металлов(gorkushadmitry@gmail.com)

Григорович К.В.^{1, 2}, член-корр. РАН, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали,

новых производственных технологий и защиты металлов, зав. лабораторией диагностики материалов

*Карасев А.В.*³, д.т.н., профессор

Комолова О.А.^{1,2}, к.т.н., доцент кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и зашиты металлов, старший научный сотрудник (о.а.komolova@gmail.com)

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4) ² Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49) ³ KTH Royal Institute of Technology (Kungliga Tekniska Högskolan, SE-100 44, Stockholm, Sweden)

Аннотация. Разработка новых более совершенных материалов для автомобильной промышленности позволяет производить более легкий кузов без потери прочностных характеристик конструкции. Это стало возможным благодаря созданию и последующему внедрению в производство таких марок стали, как IF (Interstitial Free) - стали без свободных атомов внедрения и IF-BH (Bake Hardening) - стали с упрочнением при горячей сушке. Приведен краткий обзор истории появления IF стали и сегодняшняя ситуация при производстве IF стали в России. Одним из критериев качества для сталей класса IF является чистота металла по неметаллическим включениям, которые негативно влияют на пластические свойства материала, приводят к образованию поверхностных дефектов плоского проката и снижают технологичность производства из-за уменьшения скорости разливки стали, так как вызывают «зарастание» сталеразливочных стаканов. В работе представлены результаты исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла, отобранных по всей технологической цепочке производства стали класса IF на этапах выплавки, внепечной обработки, разливки. Использованы методы количественного металлографического анализа шлифа, электрохимического осаждения (ЭО) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектроскопии, фракционного газового анализа (ФГА). В результате анализа включений в исследованных образцах на сканирующем электронном микроскопе по морфологическим признакам выделено пять характерных типов включений, которые снижают эксплуатационные свойства и прочностные характеристики произведенных из них материалов. Результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭО, находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включением методом ФГА. С помощью фракционного газового анализа установлена динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки стали. Показано, что применение метода ФГА позволяет проводить анализ причин образования неметаллических включений в металле и вносить корректирующие операции в технологический процесс.

Ключевые слова: марки стали IF и IF-BH, фракционный газовый анализ, электролитическое растворение, сверхнизкоуглеродистая сталь, BHэффект, неметаллические включения, производство стали.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-345-352

Введение

Разработка новых более совершенных материалов для автомобильной промышленности позволяет производить более легкий кузов без потери прочностных характеристик конструкции. Это стало возможным благодаря созданию и последующему внедрению в производство таких марок стали, как IF (Interstitial Free) – стали без свободных атомов внедрения и IF-BH (Bake Hardening) – стали с упрочнением при горячей сушке. В Японии в начале 1990-х годов появилась технология производства IF-сталей, которая позволила производить высококачественную сталь со сверхнизкими концентрациями углерода и азота, а также с высокой степенью чистоты по неметаллическим включениям [1].

На российских предприятиях черной металлургии первые промышленные плавки низкоуглеродистой стали класса IF датируются началом 2000-х годов [2 – 5]. На сегодняшний день в России не существует отработанной технологии производства низкоуглеродистой стали класса IF или IF-BH. Отечественные технологии

^{*} Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24146 мк.

производства данных марок стали не обеспечивают получение высококачественных сталей, способных конкурировать с мировыми аналогами с высоким выходом годной продукции [6, 7]. Это связано с особенностями технологии выплавки, внепечной обработки, разливки стали, качеством оборудования, которое используется на отечественных предприятиях черной металлургии [8, 9] по сравнению с мировыми лидерами производства сталей класса IF [10, 11]. Одним из критериев качества для раскисленных алюминием сталей класса IF является чистота металла по неметаллическим включениям (HB), которые негативно влияют на пластические свойства материала, приводят к образованию поверхностных дефектов плоского проката [12, 13] и снижают технологичность производства из-за уменьшения скорости разливки стали, так как вызывают «зарастание» сталеразливочных стаканов [14 – 16].

Методы исследования

В данной работе была исследована технология производства стали класса IF-BH на отечественном металлургическом предприятии. По всей технологической цепочке были отобраны пробы металла, которые были исследованы с помощью количественного металлографического анализа шлифа на оптическом микроскопе, Оже-спектроскопии, фракционного газового анализа и электрохимического осаждения с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений на сканирующем электронном микроскопе [17]. Применение нескольких методов анализа отобранных проб металла позволило исследовать процессы образования, трансформации и удаления неметаллических включений в ходе технологических процессов производства стали класса IF.

Количественный металлографический анализ шлифа на оптическом микроскопе является наиболее распространенным способом определения неметаллических включений в стали. Данный метод дает возможность определить количество, тип, линейные размеры, объемную долю НВ [18]. Метод является достаточно трудоемким, на результат исследования оказывает сильное влияние качество шлифа, он не позволяет определить точную форму неметаллических включений.

Метод Оже-электронной спектроскопии дает возможность установить форму, линейные размеры и элементный состав неметаллических включений [19, 20].

Фракционный газовый анализ (ФГА) позволяет определить общее содержание кислорода в металле, количество кислорода, которое содержится в различных типах неметаллических включений и объемную долю различных типов оксидных НВ. Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной

скорости нагрева образца. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При повышении температуры расплава оксиды восстанавливаются углеродом и кислород экстрагируется из расплава в виде окиси углерода. При этом газоанализатор фиксирует кривую газовыделения из образца в зависимости от температуры расплава. Используя разработанное программное обеспечение OxSeP Pro и данные о химическом составе образца, рассчитывается объемная доля различных типов оксидных НВ, содержащихся в исследуемом образце. Метод ФГА является экспрессным, поскольку за короткий промежуток времени (10-15 мин) дает возможность определить содержание различных типов оксидных неметаллических включений в металле [21, 22].

Электрохимическое осаждение (ЭО) позволяет растворить матрицу металла и выделить неметаллические включения для изучения их на сканирующем электронном микроскопе. Метод ЭО дает возможность исследовать морфологию и форму НВ. Исследования полированных шлифов не дают полной картины о размерах, форме и распределении НВ, особенно когда изучаются конгломераты включений, так как рассматривается только одно сечение – срез металла [23 – 25].

Технологическая схема производства стали класса ІF и IF-BH состоит из следующих этапов:

использование чистой шихты с предварительной десульфурацией чугуна ([S] <0,005 %);

- выплавка стали в кислородном конвертере;

– обработка стали на вакууматоре;

 – обработка расплава на установке ковш-печь – раскисление алюминием, легирование титаном и ниобием, нагрев до заданной температуры;

– разливка на МНЛЗ.

Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF и IF-BH представлены на рис. 1.

Результаты и обсуждение

Исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в отобранных пробах металла проводили методами количественного металлографического анализ шлифов на оптическом микроскопе, Оже-электронной спектроскопии, ФГА, ЭО с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений.

С помощью количественного металлографического анализа шлифов на оптическом микроскопе были исследованы образцы металла готовых слябов (проба № 4) и выявлены строчки оксидных и нитридных НВ. Типичные неметаллические включения, обнаруженные на шлифах, представлены на рис. 2. Данный метод может показать загрязненность стали НВ и охарактеризовать наиболее опасные неметалли-



Рис. 1. Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF и IF-BH

Fig. 1. Metal sampling scheme and IF and IF-BH steel grade steelmaking technology



Рис. 2. Типичные неметаллические включения в слябе (проба 4): *а* – оксиды; *б* – нитриды



ческие включения. Однако данный метод не дает ответа, являются ли данные строчки скоплением мелких НВ или это большие кластеры-конгломераты размером более 40 мкм.

Для определения химического состава типичных неметаллических включений в слябе использовали метод Оже-электронной спектроскопии (рис. 3).

Отобранные пробы металла (№ 1-4) были исследованы методом электрохимического осаждения с последующим анализом выделенных включений на растровом электронном микроскопе в лаборатории КТН Royal Institute of Technology (Стокгольм, Швеция). Для электрохимического осаждения были использованы те же пробы, в которых определяли включения методом ФГА. Растворение матрицы металла проводили в специально подобранном для данной марки стали растворителе-электролите 10 % АА с составом 10 % (об.) ацетилацетон – 1 % (по массе) тетраметиламмоний хлорид – метанол при следующих электрических параметрах: ток 50 – 60 мА, напряжение 2,5 – 3,5 В, электрический заряд 500 или 1000 Кл. Масса растворенного металла образцов варьировалась от 0,15 до 0,29 г. Неметаллические включения после фильтрации раствора через специальный фильтр с размером пор 0,4 мкм исследовали на сканирующем электронном микроскопе (рис. 4).

В результате исследования по морфологическим признакам было выделено пять характерных типов неметаллических включений (табл. 1).

Сферические неметаллические включения были найдены во всех исследуемых пробах металла. В пробе № 1 были обнаружены сферические HB, состоящие из Al_2O_3 и Al_2O_3 -SiO₂. В пробах № 2 – 4 глобулярные HB состояли из Al_2O_3 -TiO₂, Al_2O_3 -TiO₂-MgO и минимального количества Al_2O_3 -SiO₂. Средний размер глобулярных неметаллических включений увеличивался от 3,5 мкм в пробе № 1до 6 мкм в пробе № 4.

Пластинчатые HB, состоящие из Al_2O_3 , были найдены только в пробах № 1, 2.

Регулярные и иррегулярные (кристаллоподобные) НВ, состоящие из Al₂O₃, были обнаружены во всех четырех пробах металла. Неметаллические включения данного типа имеют тенденцию к увеличению среднего размера включений от 2,5 мкм в пробе № 1 до 6,5 мкм в пробе № 3. При этом полученный средний размер неметаллических включений в пробе № 4 оказался равным 5,5 мкм.

Кластеры оксидных НВ были найдены во всех четырех пробах металла. Химический состав неметаллических включений данного типа значительно менялся от пробы к пробе. Если в пробе № 1 были обнаружены только кластеры состава чистого Al₂O₃, то во всех по-



Рис. 3. Результаты химического картирования в образце (*a*), вырезанном из сляба, неметаллических включений (δ – Ti; *e* – Al; *e* – O; ∂ – S; *e* – Si; \mathcal{H} – C; *з* – Fe) на Оже-спектрометре JUMP-9500

Fig. 3. Results of chemical mapping in a sample (a) cut from the slab of non-metallic inclusions (δ – Ti; e – Al; e – O; ∂ – S; e – Si; ∞ – C; 3 – Fe) on the AES (Auger electron spectroscopy) spectrometer JUMP-9500

следующих пробах химический состав неметаллических включений усложнялся: $Al_2O_3 - TiO_2$, $Al_2O_3 - TiO_2 - MgO$, $Al_2O_3 - SiO_2$, MnS. В пробе № 3 было найдено самое большое количество кластеров, содержащих в своем составе MgO, а в пробе № 4 количество таких кластеров уменьшилось. Кластеры нитридов были найдены в пробах № 2 – 4.

Методом ФГА были исследованы все отобранные пробы металла (№ 1 – 4). Фракционный газовый анализ проводили на газоанализаторе LECOTC-600 со специально предустановленными параметрами нагрева:



Рис. 4. Типичный вид неметаллических включений на фильтре, ×500

Fig. 4. Typical type of non-metallic inclusions on the filter $at \times 500$ magnification

«Sample preparation» время	2 мин
«Sample preparation» температура	1150 °C
Диапазон нагрева	1200-2400 °C
Скорость нагрева	2 °C/c

Из каждой пробы металла были вырезаны по три образца массой 1,2 – 1,6 г для проведения параллельных определений. Для удаления поверхностных загрязнений проводили предварительную подготовку образцов в графитовом тигле анализатора в режиме «Samplepreparation».

По интервалам температур начала восстановления оксидов в насыщенном углеродом металлическом расплаве, пики на кривых газовыделения были разделены на четыре основные группы, соответствующие определенному составу оксидных неметаллических включений (табл. 2).

Результаты анализа проб металла методом ЭО подтверждают результаты определения оксидных неметаллических включением методом ФГА. Для каждой группы оксидных неметаллических включений, определенных методом ФГА, найдены соответствующие типы HB, полученные методом ЭО (рис. 5).

Результаты исследования методом ФГА содержания кислорода в различных типах оксидных НВ в отобранных по ходу технологических операций пробах металла представлены на рис. 6. Содержание кислорода соответствует объемной доле включений каждого из типов в исследованном образце.

По результатам анализа проб металла методом ФГА можно проследить изменение морфологии и объемной доли каждой группы оксидных НВ. Если в пробе № 1

Таблица 1

Внешний вид, состав и характерные размеры неметаллических включений в пробах после электрохимического осаждения

Table 1. Appearance, composition and characteristic dimensions of non-metallic inclusions in the samples after electrochemical dissolution

Тип	Изображение	Состав НВ	Длина НВ, мкм	Длина Ширина	Проба
Тип I, сферические НВ	<u>5 мкм</u>	$Al_2O_3;$ $Al_2O_3 + TiO_x;$ $Al_2O_3 + MgO + TiO_x;$ $Al_2O_3 + MgO + TiO_x + (Ti, Nb)N,C + MnS$	1,1 ~ 11,2	1,0 ~ 1,3	1 2 3 4
Тип II, пластинчатые НВ	<u>5 мкм</u>	Al_2O_3	4,8 ~ 15,3	1,0 ~ 2,9	1 2
Тип III, регулярные НВ, иррегулярные НВ	<u>5 мкм</u>	Al ₂ O ₃	1,3 ~ 10,4	1,0 ~ 2,3	1 2 3 4
Тип IV, кластеры – оксиды	4 мкм	$Al_2O_3;$ $Al_2O_3 + TiO_x;$ $Al_2O_3 + MgO + TiO_x;$ $Al_2O_3 + MgO + TiO_x + (Ti, Nb)N,C + MnS$	3,5 ~ 31,5	1,0 ~ 3,1	1 2 3 4
Тип V, кластеры – нитриды	2 мкм	(Ti, Nb)N+(Al, Mg)O	1,0~4,6	1,0 ~ 1,5	2 3 4

основным типом НВ являются алюминаты (перед отбором пробы металла в ковш был введен алюминий), то в пробе № 2 (после введения титана) основным типом НВ являются оксиды титана. В пробе № 3, отобранной из промежуточного ковша, общее содержание оксидных НВ снижается более чем на 40 ppm, при этом основным типом НВ остаются оксиды титана и комплексные НВ типа Al_2TiO_5 , также присутствуют неметаллические включения сложного состава: $Al_2O_3 + MgO + TiO_x$, $MgAl_2O_4$.

После введения в металл всех присадок алюминия и титана, проба № 2 содержала наибольшее количество кислорода – 74,9 ppm в оксидных НВ. В пробе № 3, отобранной из промежуточного ковша, содержание кис-

Таблица 2

Группы неметаллических включений, содержащиеся в пробах металла

Table 2.	Groups of non-metallic inclusions contained
	in the metal samples

Группа	Состав оксидов	<i>Т</i> _{<i>m</i>} , К
1	Проба № 1: FeO – $SiO_2 - Al_2O_3$ Пробы № 2 – 4: $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3$	1715 ÷ 1780
2	$TiO_x - Al_2O_3$	1785 ÷ 1899
3	Al ₂ O ₃	1915 ÷ 2006
4	Al ₂ O ₃ – MgO – TiO	2029 ÷ 2086



Рис. 5. Результаты определения содержания оксидных неметаллических включений в пробах металла методом ФГА и соответствие типов включений, полученных методом ЭО

Fig. 5. Results of determining the content of oxide non-metallic inclusions in metal samples by the FGA method and correspondence of the inclusions types obtained by the ED method

лорода в оксидных НВ снизилось до 33,6 ppm. В пробе № 4, отобранной от сляба, содержание кислорода в оксидах НВ составило 18,1 ppm. Суммарное содержание кислорода в группах № 3, 4 составило 4,4 ppm. Уменьшение содержания кислорода в неметаллических включениях свидетельствует о рафинировании металла от НВ в ходе технологических операций.



Рис. 6. Результаты исследования отобранных проб металла с помощью метода ФГА

Fig. 6. Results of the investigation of selected metal samples using the FGA method

Выводы

Проведены исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла, отобранных по всей технологической цепочке производства стали класса IF на этапах выплавки, внепечной обработки, разливки. Использованы методы количественного металлографического анализ шлифов, электрохимического осаждения с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектроскопии, фракционного газового анализа. В результате исследования по морфологическим признакам было выделено пять основных типов неметаллических включений, присутствующих в образцах металла.

Результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭО, находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включением методом ФГА.

Методом фракционного газового анализа установлена динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки стали. Показано, что применение метода ФГА позволяет проводить анализ причин образования НВ в металле и вносить корректирующие операции в технологический процесс.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Hideaki Kimura. Advances in high-purity IF steel manufacturing technology // Nippon steel technical report. 1994. April. No. 61. P. 65 – 69.
- Зинько Б.Ф., Степанова А.А., Изотов А.В. Особенности технологии выплавки IF-стали со сверхнизким содержанием примесей. В кн.: Современные достижения в металлургии и технологии производства сталей для автомобильной промышленности. Междунар. семинар 17 18 февраля 2004 г., Москва, 2004. С. 57 59, 63 64.
- Родионова И., Филиппов Г. Технологические аспекты производства сталей для автомобилестроения // Национальная металлургия. 2004. № 2. С. 93 97.
- **4.** Титов В. Стальной прокат для автомобильной промышленности // Национальная металлургия. 2004. № 5. С. 84 89.
- Дзоценидзе Т.Д. Научные аспекты создания новых средств развития транспортной инфраструктуры, реализующих современные достижения металлургии высокопрочных сталей // Металлург. 2008. № 5. С. 6 – 10.
- Takechi H. Recent progress in technology for IF-Steels in Japan // Int. Forum for the Properties and Application of IF-Steels. IF-Steels 2003. P. 63 – 71.
- Такеши Х. Результаты исследований листовой IF-стали // Современные достижения в металлургии и технологии производства сталей для автомобильной промышленности. Междунар. семинар 17 – 18 февраля 2004 г., Москва, 2004. С. 46 – 48.
- Томас Айхерт. Внедрение технологии RH-вакуумирования стали на примере российских заводов // Металлургическое производство и технология. 2012. № 2. С. 20 30.
- 9. Колесников Ю. А., Бигеев В.А., Сергеев Д.С. Метод моделирования процесса выплавки стали в конвертере с использованием производственных данных // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. №. 9. С. 698 – 705.
- Toshio Uetani, Nagayasu Bessho. Iron and steelmaking technologies as fundamentals for the steel production // Kawasaki steel technical report. June 2001. No. 44. P. 43 – 51.
- Zulfiadi Zulhan, Christian Schrade. Vacuum Treatment of Molten Steel: RH (Rurhstahl Heraeus) versus VTD (Vacuum Tank Degasser). 2014 SEAISI Conference and Exhibition, on May 26-29, 2014. Kuala Lumpur.
- Ghosh Pampa, Ghosh Chiradeep, Ray R.K. Precipitation in interstitial free high strength steels // ISIJ International. 2009. Vol. 49. No. 7. P. 1080 – 1086.
- Manish Marotrao Pande, Muxing Guo. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis-

optical emission spectroscopy technique // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 11. P. 1778 – 1787.

- 14. Rob Dekkers. Ph.D. Thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Leuven, Belgium. 2002.
- Jouni Ikäheimonen, Kauko Leiviskä, Jari Ruuska, Jarkko Matkala. Nozzle clogging prediction in continuous casting of steel // 15th Triennial World Congress on July 21 – 26, 2002. Barcelona, Spain. P. 143 – 147.
- Tehovnik F., Burja J., Arh B., Knap M. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel // Metalurgija. 2015. No. 54 (2). P. 371 – 374.
- 17. Karasev A.V., Gorkusha D., Grigorovich K.V., Jönsson Pär G. Characterization of non-metallic inclusions and clusters in steels by using different modern analytical techniques // 10th International Conference CLEAN STEEL on September 18 20, 2018. Budapest, Hungary.
- Богомолова Н.А. Практическая металлография: Учебник для техн. училищ. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. школа, 1982. – 272 с.
- Elovikov S.S. Auger electron spectroscopy // International Soros Science Education Program. 2001. Vol. 7. No. 2. P. 82 – 88.
- 20. ГОСТ Р ИСО 16242-2016. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Химический анализ поверхности. Оже-электронная спектроскопия. Регистрация и представление данных. М.: Стандартинформ, 2016.
- Krasovskii P.V., Gruner W., Grigorovitch K.V. Comparative study of oxide speciation in steel by inert gas fusion technique // Steel Res. Int. 2006. Vol. 77. No. 1. P. 50 – 58.
- Grigorovich K., Shibaev S.S. Optimization of the clean steels ladle treatment and non-metallic inclusion control // Metal. 2007. Vol. 5. P. 1 – 8.
- 23. Karasev A.V., Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pct Ni-M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy // Metall. Mater. Trans. B. 1999. No. 30B. P. 259 270.
- 24. Ohta H., Suito H. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe-10 mass % Ni alloy // ISIJ Int. 2006. No. 46 (1). P. 14 – 21.
- 25. Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P.G. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples // ISIJ Int. 2011. No. 51 (4). P. 593 – 602.

Поступила в редакцию 25 января 2019 г. После доработки 27 марта 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 345-352.

CONTENT MODIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF NONMETALLIC INCLUSIONS DURING LOW-CARBON IF STEEL LADLE TREATMENT

D.V. Gorkusha¹, K.V. Grigorovich^{1, 2}, A.V. Karasev³, O.A. Komolova^{1, 2}

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

³ KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Abstract. Development of advanced materials for the automotive industry allows us to produce a lighter body without losing strength characteristics of the structure. It became possible by the creation and subsequent introduction into the production of such steel grades as IF (Interstitial Free) – steel with no interstitial solute atoms to strain the solid iron lattice and IF-BH (Bake Hardening) – steel with hardening during

hot drying. The article provides a brief overview of the history of the emergence of IF steel and the current situation in the production of it in Russia. One of the quality criteria for steels of IF grades is purity of the metal by non-metallic inclusions (NMI), which negatively affect the plastic properties of the material, lead to the formation of surface defects of flat rolled products and reduce the manufacturability due to a decrease in the casting speed of steel, as they cause overgrowing of steel casting nozzles. The article presents investigation results of the content, composition, size and morphology of non-metallic inclusions (NMI) in the metal samples taken at all stages of ladle treatment and casting of IF steel grade production using quantitative metallographic analysis, electrochemical dissolution (ED) followed by X-ray microanalysis of isolated inclusions, Auger electron spectroscopy and fractional gas analysis (FGA). As a result of the analysis of inclusions in the studied samples using a scanning electron microscope, according to morphological features, five characteristic types of inclusions were identified, which reduce the performance properties and strength characteristics of the materials produced from them. Results of the analysis of nonmetallic inclusions in metal samples obtained by the ED method are in good agreement with the results of the determination of oxide nonmetallic inclusions by the FGA method. The method of fractional gas analysis shows the dynamics of changes in the content of various types of oxide nonmetallic inclusions during the secondary (ladle) treatment of steel. It is shown that application of the FGA method allows to make analysis of causes of the harmful NMI formation in the metal and to correct operations at ladle treatment.

Keywords: IF steel, IF-BH steel, fractional gas analysis, electrolytic dissolution, ultralowcarbon steel, BH-effect, non-metallic inclusions, steel production.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-345-352

REFERENCES

- Hideaki Kimura. Advances in high-purity IF steel manufacturing technology. *Nippon steel technical report*. April 1994, no. 61, pp. 65–69.
- Zin'ko B.F., Stepanova A.A., Izotov A.V. Features of the smelting technology of IF-steel with ultralow content of impurities. In: *Sovremennye dostizheniya v metallurgii i tekhnologii proizvodstva stalei dlya avtomobil'noi promyshlennosti. Mezhdunarodnyi seminar 17 – 18 fevralya 2004 g., Moskva* [Modern advances in metallurgy and steel production technology for the automotive industry. Int. Seminar, 17 – 18 February, 2004, Moscow]. 2004, pp. 57–59; 63–64. (In Russ.)
- **3.** Rodionova I., Filippov G. Technological aspects of the production of steel for automotive industry. *Natsional 'naya metallurgiya*. 2004, no. 2, pp. 93–97. (In Russ.)
- Titov V. Rolled steel for automotive industry. *Natsional 'naya metal-lurgiya*. 2004, no. 5, pp. 84–89. (In Russ.).
- 5. Dzotsenidze T.D. Scientific aspects of transport infrastructure development, realizing the modern achievements of high-strength steel metallurgy. *Metallurg*. 2008, no. 5, pp. 6–10. (In Russ.).
- Takechi H. Recent progress in technology for IF-Steels in Japan. Int. Forum for the Properties and Application of IF-Steels. IF-Steels 2003, pp. 63 – 71.
- Takechi H. Results of the investigation of sheet IF-steel. In: Sovremennye dostizheniya v metallurgii i tekhnologii proizvodstva stalei dlya avtomobil'noi promyshlennosti. Mezhdunarodnyi seminar 17-18 fevralya 2004 g., Moskva [Modern advances in metallurgy and steel production technology for the automotive industry. Int. Seminar, February 17-18, 2004, Moscow]. pp. 46-48. (In Russ.).
- Tomas Aikhert. Introduction of RH-vacuum technology of steel on the example of Russian plants. *Metallurgicheskoe proizvodstvo i tekhnologiya*. 2012, no. 2, pp. 20–30. (In Russ.).
- 9. Kolesnikov Yu.A., Bigeev V.A., Sergeev D.S. Modeling of steelmaking in BOF based on physical, chemical and thermal processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 9, pp. 698–705.
- Toshio Uetani, Nagayasu Bessho. Iron and steelmaking technologies as fundamentals for the steel production. *Kawasaki steel technical report*. June 2001, no. 44. pp. 43–51.
- Zulfiadi Zulhan, Christian Schrade. Vacuum treatment of molten steel: RH (Rurhstahl Heraeus) versus VTD (Vacuum Tank Degasser). 2014 SEAISI Conference and Exhibition, on May 26-29, 2014, Kuala Lumpur.
- Ghosh Pampa, Chiradeep Ghosh, Ray R. K. Precipitation in interstitial free high strength steels. *ISIJ International*. 2009, vol. 49, no. 7, pp. 1080–1086.
- **13.** Manish Marotrao Pande, Muxing Guo. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analy-

sis-optical emission spectroscopy technique. *ISIJ International*. 2011, vol. 51, no. 11, pp. 1778–1787.

- 14. Rob Dekkers. *Ph.D. Thesis*. Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium: 2002.
- Jouni Ikäheimonen, Kauko Leiviskä, Jari Ruuska, Jarkko Matkala. Nozzle clogging prediction in continuous casting of steel. 15th Triennial World Congress on July 21 – 26, 2002, Barcelona, Spain. pp. 143–147.
- Tehovnik F., Burja J., Arh B., Knap M. Submerged entry nozzle clogging during continuous casting of al-killed steel. *Metalurgija*. 2015, no. 54 (2), pp. 371–374.
- Karasev A.V., Gorkusha D., Grigorovich K.V., Jönsson Pär G. Characterization of non-metallic inclusions and clusters in steels by using different modern analytical techniques. *10th Int. Conf. CLEAN* STEEL on September 18 – 20, 2018, Budapest, Hungary.
- Bogomolova N.A. Prakticheskaya metallografiya: Uchebnik dlya tekhn. uchilishch [Practical metallography: Textbook for tech. schools]. Moscow: Vyssh. shkola, 1982, 272 p. (In Russ.).
- **19.** Elovikov S.S. Auger electron spectroscopy. *International Soros Science Education Program*. 2001, vol. 7, no. 2, pp. 82–88.
- **20.** GOST R ISO 16242-2016 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii (GSI). Khimicheskii analiz poverkhnosti. Ozhe-elektronnaya spektroskopiya. Registratsiya i predstavlenie dannykh [GOST R ISO 16242-2016. State system for insuring the uniformity of measurements. Surface chemical analysis. Recording and reporting data in Auger electron spectroscopy (AES)]. Moscow: Standartinform, 2016. (In Russ.).
- Krasovskii P.V., Gruner W., Grigorovitch K.V. Comparative study of oxide speciation in steel by inert gas fusion technique. *Steel Res. Int.* 2006, vol.77, no. 1, pp. 50–58.
- Grigorovich K., Shibaev S.S. Optimization of the clean steels ladle treatment and non-metallic inclusion control. *Metal.* 2007, vol. 5, pp. 1–8.
- **23.** Karasev A.V., Suito H. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass pct Ni-M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy. *Metall. Mater. Trans. B.* 1999, no. 30B, pp. 259–270.
- Ohta H., Suito H. Characteristics of particle size distribution of deoxidation products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe-10 mass % Ni Alloy. *ISLJ Int.* 2006, no. 46 (1), pp. 14–21.
- Kanbe Y., Karasev A., Todoroki H., Jönsson P.G. Application of extreme value analysis for two- and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples. *ISLJ Int.* 2011, no. 51 (4), pp. 593–602.
- *Funding*. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the research project No. 18-29-24146 мк.

Information about the authors:

D.V. Gorkusha, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection

(gorkushadmitry@gmail.com)

K.V. Grigorovich, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Head of the Laboratory of Materials Diagnostics

A.V. Karasev, Dr. Sci. (Eng.), Professor

O.A. Komolova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Senior Researcher (o.a.komolova@gmail.com)

Received January 25, 2019 Revised March 27, 2019 Accepted April 3, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 353 – 359. © 2019. Еременко Ю.И., Полещенко Д.А.

УДК 681.5+622.3

О РАЗРАБОТКЕ И ПРОМЫШЛЕННОЙ АПРОБАЦИИ СИСТЕМЫ ОТСЕЧКИ ШЛАКА ПРИ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

Еременко Ю.И., д.т.н., профессор кафедры «Автоматизированные и информационные системы управления»

Полещенко Д.А., к.т.н., доцент кафедры «Автоматизированные и информационные

системы управления» (po-dima@yandex.ru)

Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова, филиал НИТУ МИСиС (309516, Россия, Белгородская область, Старый Оскол, микрорайон Макаренко, 42)

Аннотация. В работе произведен анализ существующих подходов решения задачи определения момента начала истечения шлака при сливе жидкого металла из сталеразливочного ковша в промежуточный. Решение данной задачи рассматривалось в двух аспектах: первый – это выбор наилучшего способа формирования диагностического сигнала с позиции соотношения цена/качество обработки и второй – разработка метода обработки данного сигнала с целью выделения полезной информации. Для этого на основании аналитического анализа предложена схема съема сигнала виброускорения с установки, а именно с манипулятора защитной трубы сталеразливочного ковша. Для монтажа акселерометра на манипуляторе разработан образец изделия. В нем предусмотрена защита от влияния на датчик промышленных возмущений. Для анализа сигнала виброускорения выработаны критерии определения начала истечения шлака, основанные на расчете энергии энтропии. Данный подход и разработанная на базе него система апробированы в промышленных условиях на реальном объекте. Единственным условием для эффективной работы выработанных критериев являлся перевод на заключительном этапе разливки подсистемы поддержания уровня стали в промежуточном ковше в ручной режим для исключения создания возмущений от движения шиберного затвора, управляющего потоком жидкой стали. По результатам экспериментов в реальных условиях выявлено, что отключение автоматики необходимо производить при остаточном весе содержимого сталеразливочного ковша порядка 18 - 19 т до окончания разливки. В данном режиме работы оператору всегда удавалось подобрать такую скорость слива металла, чтобы уровень стали в промежуточном ковше находился в рамках технологического регламента. В результате удалось обеспечить срабатывание алгоритма для каждой разливки ранее, чем это сделал оператор. При этом остаток стали со шлаком в сталеразливочном ковше не превышал 3,8 т относительно момента отсечки шлака оператором.

Ключевые слова: металлургическая отрасль, сталеразливочный ковш, отсечка шлака, энергия энтропии, виброускорение.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-353-359

Введение

Этап слива металла является важным технологическим процессом в металлургической отрасли, сильно влияющим на качество готового изделия. Его суть состоит в том, чтобы обеспечить постоянное наличие металла в ванне промежуточного ковша, достаточного для обеспечения потребностей машины непрерывного литья заготовок. Объект исследования, представленный на рис. 1, состоит из двух емкостей – сталеразливочного (1) и промежуточного (2) ковша. Следует отметить, что по технологии на поверхности жидкой стали плавает слой шлака (3) высотой порядка 20 см. Слив стали из сталеразливочного в промежуточный ковш осуществляется через защитную трубу (4), которая прижимается к выпускному отверстию шибера сталеразливочного ковша (5) манипулятором защитной трубы (9).

В системе сталеразливочный ковш/промежуточный ковш в плане автоматизации присутствуют две задачи, которые обеспечивают качество разливки. Первая – это поддержание уровня стали на определенном значении в промежуточном ковше путем дросселирования ши-



Рис. 1. Функциональная схема исследуемой системы: *1* – сталеразливочный ковш; *2* – промежуточный ковш; *3* – шлак; *4* – защитная труба; *5* – шибер сталеразливочного ковша; *6* – шибер промежуточного ковша; *7* – акселерометр; *8* – сталь; *9* – манипулятор

Fig. 1. Functional scheme of system under investigation: l - ladle; 2 - tundish; 3 - slag; 4 - protective pipe; 5 - slide shutter ofthe ladle; 6 - slide shutter of the tundish; 7 - sensor (accelerometer);<math>8 - molten steel; 9 - manipulator бера сталеразливочного ковша. Вторая заключается в управлении моментом закрытия шибера сталеразливочного ковша с целью отсечки шлака.

В данной работе разрабатывается метод для решения второй задачи. При сливе жидкого металла из сталеразливочного ковша важным процессом, влияющим на качество стали, является предотвращение попадания шлака в промежуточный ковш. Поскольку при попадании шлака в промежуточный ковш нарушается верхняя «корка» шлака, которая защищает металл от окисления и охлаждения, существует вероятность попадания шлака в литую заготовку, что может привести к браку готового изделия.

На сегодняшний день на большинстве металлургических предприятий России управление отсечкой шлака производится в ручном режиме. При этом оператор отсекает шлак, когда происходит характерное свечение, сопровождающее разрыв защитной шлаковой корки промежуточного ковша. Негативным аспектом данного подхода является то, что определенный объем шлака гарантированно попадает в промежуточный ковш. Для более важных марок сталей применяют гравиметрический метод, который исключает попадание шлака, что приводит к излишним потерям металла в брак. Таким образом, решаемая в работе задача является достаточно актуальной в виду существенных потерь, которые несут металлургические комбинаты при разливке стали на данном технологическом переделе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Существует ряд подходов к определению момента истечения шлака. Одним из них является подход с использованием автоматического манипулятора на основании специального поплавка. Достоинством данной технологии является его дешевизна и простота реализации [1, 2]. Однако для рассматриваемой системы данная технология не может быть применена, так как она разработана только для слива металла из конвертора. Во время слива металла выполняется наклон конвертора, что позволяет занести поплавок точно над сталевыпускным отверстием [3]. Другой подход использует анализ излучения, исходящего от стали в инфракрасном диапазоне частот. Для рассматриваемого объекта данная технология не может быть применена, так как она рассчитана на непосредственный контроль только открытого потока металла камерой, чего нет в данной технологии [4, 5]. Определять момент истечения шлака возможно путем оценки изменения параметров поля, которые фиксируются измерительной обмоткой, установленной вокруг сливного отверстия сталеразливочного ковша [6]. Существенным недостатком данной технологии является отсутствие универсальности [7]. Электромагнитную катушку необходимо монтировать в каждый сталеразливочный ковш, защищать футеровкой от повышенной температуры или применять

специальные жаропрочные материалы. При смене футеровки на сталеразливочном ковше необходима и замена катушек. Также недостатком данного подхода являются значительные эксплуатационные расходы. Еще один подход основывается на анализе сигнала вибрации отдельных объектов исследуемой системы и имеет ряд преимуществ перед остальными методами [8-13]. Во-первых, он применим для рассматриваемой системы при сливе жидкого металла через защитную трубу. Во-вторых, имеет возможность раннего обнаружения шлака на подходе к сливному шиберу. В-третьих, не требует дорогостоящих вложений и конструирования дополнительных устройств для получения сигнала. Однако сложностью применения данного подхода является проблема обработки информации, связанная с обнаружением различия в вибрации при истечении стали и шлака.

На основании проведенного анализа различных подходов к источнику сигнала, с помощью которого возможно определять момент начала истечения шлака, наиболее целесообразным с позиции цена/качество обработки является использование вибрационного сигнала.

В работе [14] авторы также приходят к выводу, что вибрационный метод является наиболее информативным и простым с точки зрения конструктивной реализации относительно других методов обнаружения момента истечения шлака.

В работе [15] приведены результаты экспериментов амплитудного анализа во времени сигнала виброускорения манипулятора, которые говорят о приемлемых показателях по фиксации момента отсечки. Однако нужно иметь ввиду, что работа шибера сталеразливочного ковша идет в условиях стабилизации уровня стали в промежуточном ковше. Это нужно для обеспечения требуемого качества слитка, формируемого кристаллизатором. Соответственно шибер постоянно приоткрывается/призакрывается, что вносит возмущения, значительно превосходящие по амплитуде сигнал вибрации, создаваемый истечением стали. Из работы [15] не ясно, учитывали ли авторы данное обстоятельство при оценке результатов.

Для решения этой проблемы предлагается анализировать совместно спектральную плотность мощности и дискретное вейвлет-разложение сигнала виброускорения манипулятора защитной трубы [16]. Выделяются наиболее информативные диапазоны в частотной области и диапазоны коэффициентов вейвлет преобразования. Отмечается, что результаты обоих подходов коррелируют между собой и это является показателем эффективности. Однако авторы данной работы судят о результате не по серии, а по одному эксперименту. Дело в том, что спектры сигналов, как показывает опыт [17, 18], от плавки к плавке могут существенно отличаться даже для одной марки стали при одинаковых скоростях разливки. Это приводит к тому, что области, информативные для одной плавки, непоказательны для другой.

В данной работе предлагается снимать сигнал виброускорения с манипулятора защитной трубы с помощью акселерометра и на базе него разработать метод для определения момента начала истечения шлака из сталеразливочного в промежуточный ковш. Схема расположения оборудования приведена на рис. 1.

Конструкция изделия для съема данных

По результатам предыдущих исследований [18] было установлено, что на систему измерения виброускорения манипулятора защитной трубы существенное влияние оказывает шум цеха (механические удары, работающие привода, проезжающие краны и др.).

С этой целью датчики, закрепляемые до этого на манипуляторе с помощью магнита, были жестко прикреплены на прямоугольный отрез листовой стали путем специальной шпильки с резьбовым крепежом (рис. 2, a). Также проводные соединения, соприкасающиеся со стальным основанием, были теплоизолированы асбестовой нитью. Над датчиками был установлен металлический кожух, внутри которого проложено два слоя войлока.

Сигнал с датчиков (рис. 2, δ) заводился в аналогоцифровом преобразователе (АЦП), находящемся непосредственно рядом в специальном защитном коробе. Сигнал в оцифрованном виде по интерфейсу Ethernet передавался на рабочую станцию, где производилась его обработка.

Предлагаемый алгоритм

После проведения ряда экспериментов было замечено, что перед отсечкой шлака, ориентировочно за время до 3 с, происходит заметное снижение уровня сигнала виброускорения (рис. 3, *a*). Так же, исходя из предыдущих исследований [18 – 20] применения амплитудного, спектрального, вейвлет и нейросетевого анализа было определено, что в условиях помех для различных разливок можно успешно выделить частоту или диапазон частот, где снижается амплитуда исследуемого сигнала. Однако обобщающего решения для всех разливок обнаружить не удалось.

В связи с этим, была сформулирована следующая гипотеза: если уровень сигнала суммарно с уровнем общего шума снижается, то это должно отражаться на изменении энтропии сигнала виброускорения. Энтропия в теории информации – это мера неопределенности системы, в данном случае сигнала виброускорения поверхности манипулятора защитной трубы. Для анализа была использована функция энергии сигнала энтропии, выраженная зависимостью

$$E = \sum_{i=1}^{n} \ln \left[x_t^2(i) \right],$$

где x_t – вектор параметров виброускорения, соответствующий измерению АЦП, которое производится с дискретностью 0,58 с; $n = 30\ 000$ – число точек в одном измерении, производимого с частотой съема 30 кГц; t – номер измерения в реальном масштабе времени.

Изменение энергии энтропии сигнала виброускорения (ЭЭСВ) на примере одной из разливок показано на рис. 3, δ .

В результате анализа было сформировано три критерия.

Первый критерий – составной, заключающийся в одновременном выполнении следующих условий: если разница предыдущего и текущего значения ЭЭСВ меньше 2900 (определено эмпирическим путем) и число значений ЭЭСВ, меньших среднего значения ЭЭСВ, следующих друг за другом за ширину окна анализа



Рис. 2. Конструктив для съема данных: *а* – изделие для монтажа датчика; *б* – съем данных с объекта

Fig. 2. Construct for data measurement: a – product for sensor mounting; δ – data measurement from the object





Fig. 3. Graphs of signal analysis: a – vibration acceleration signal; δ – energy of vibration acceleration

signal entropy; e – criteria triggering I, 2 and 3; e – weight of steel in the ladle

больше или равно 5, то устанавливается сигнализирующий бит наличия шлака. Второй критерий заключается в том, что для установленной ширины окна анализа в 10 тактов проверяется количество минимумов относительно момента, когда текущее значение ЭЭСВ становится меньше среднего значения ЭЭСВ и держится там подряд более 8 тактов. При достижении порога в 3 состоявшихся минимума устанавливается сигнализирующий бит наличия шлака. Третий критерий заключается в том, что, если мгновенное значение ЭЭСВ становится менее 15 000 единиц, то устанавливается сигнализирующий бит наличия шлака.

Результаты промышленной апробации системы

Апробация системы определения наличия шлака производилась как на данных нормальной эксплуатации 1 - 11 разливки, представленных в таблице, так и на встроенной в реальное производство системе, которая смогла справиться с поставленной задачей с результатами, представленными для 12 - 15 разливки.

Первоначальная масса металла со шлаком в ковше для каждой разливки составляла порядка 150 т. Шлак из ковша, в силу различных факторов, таких, например, как марка стали, высота слоя шлака, угол наклона к горизонту ковша и других, влияние которых сложно формализовать, начинал выходить, как показано в таблице, при различной остаточной массе в ковше от 2,8 т (*13* плавка) до 12 т (7 плавка). При работе на объекте наблюдались случаи выхода шлака, начиная с 17 т массы остатка в ковше. Данное обстоятельство не позволяет упростить систему, сделав алгоритм отсечки шлака по массе остатка в сталеразливочном ковше.

В каждом эксперименте соблюдалось условие, что оператор настраивал систему на стабильное поддержание уровня металла в промежуточном ковше в соответствии со скоростью разливки. После этого переводил систему в ручной режим управления и по возможности старался не вмешиваться в процесс изменением положения шибера, начиная с уровня остатка в ковше, равного 18 т. Это сделано, ввиду вносимых помех движениями шибера сталеразливочного ковша, связанных как со скачкообразным изменением уровня вибрации, так и с изменением среднего уровня вибрации из-за изменения скорости истечения стали.

На рис. 3, *в* приводится результат апробации системы диагностирования для первой разливки. Из таблицы видно, что контролируемый сигнал начинает снижаться с 122 такта и на 129 такте (8,6 т) срабатывает первый критерий, на 130 такте (масса остатка в сталеразливочном ковше 8,6 т) второй и третий. Отсечка шлака оператором производится на 132 такте (8,5 т). Таким образом, система предложила произвести отсечку шлака за три такта ранее, чем оператор. При этом объем стали со шлаком, поступивший в промежуточный ковш, сократился бы на 0,1 т.

Результаты апробации системы

Results of the system approbation

Номер	Срабатывание критерия, такт/тонна			Отсечка	Отклонение по критерию, такт/тонна			
разливки	1	2	3	шлака, такт	1	2	3	
1	21/9,5	22/9,5	_	31/9,2	10/0,3	9/0,3	_	
2	129/8,6	130/8,6	_	132/8,5	3/0,1	2/0,1	_	
3	45/9,3	—	_	47/9,2	2/0,1	_	_	
4	_	39/7,3	_	47/7,2	_	8/0,1	_	
5	86/5,2	—	86/5,2	89/5,1 3/0,1		_	3/0,1	
6	114/2,9	—	114/2,9	115/2,8	1/0,1	_	1/0,1	
7	83/12,1	89/12,1	_	91/12	8/0,1	2/0,1	_	
8	296/6,6	—	_	297/6,5	1/0,1	_	_	
9	37/10,9	36/10,9	38/10,9	59/10,5	22/0,4 23/0,4		21/0,4	
10	394/6,8	333/8,1	_	395/6,7	1/0,1	62/1,4	—	
11	_	291/12	_	295/11,9	_	4/0,1	_	
12	80/11,4	—	_	84/11,3	4/0,1	_	_	
13	238/4,5	126/6,5	_	340/2,8	102/1,7	214/3,7	_	
14	428/5,5	386/6,1	_	455/4,9	27/0,6	69/1,2	_	
15	—	203/14,6	54/17	415/10,8	_	212/3,8	361/6,2	

Выводы

На основании данных промышленных испытаний, сведенных в таблицу, можно резюмировать, что остаточный слив металла со шлаком из сталеразливочного ковша для обеспечения бесшлаковой разливки составляет не более 0,5 т с вероятностью 73 %. Первые два разработанных критерия в полной мере решают поставленные задачу. В то же время третий критерий целесообразно исключить из работы системы с целью минимизации числа ложных срабатываний.

На основании данных результатов можно сделать вывод о том, что предлагаемая методика обработки информации может служить основой для разработки системы автоматического контроля состояния, предшествующего моменту истечения шлака из сталеразливочного ковша.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Пат. 2179191 РФ. Устройство для отсечки шлака в конвертере / Д.В. Захаров, В.И. Савченко, С.Ю. Бубнов и др.; заявл. 22.02.2000; опубл. 10.02.2002.
- Еронько С.П., Бедарев С.А., Мечик С.В., Пожидаев С.С. Исследование и разработка эффективной системы отсечки конвертерного шлака // Донецкий национальный технический университет. Научные работы. Металлургия. 2007. Вып. 9 (122). С. 121 – 129.
- Пат. 71681 UA, C21 C/46. Устройство для отсечки шлака при выпуске стали из конвертера / С.П. Еронько, О.М. Смирнов, О.Ю. Цупрун; заявл. 20.04.2004; Опубл. 15.12.2004.
- Pat. 4222506 A US, US 05/851,773. Tsutomu Sakashita, Isao Yamazaki Molten steel outflow automatically controlling device; publ. 16.09.1980.

- Pat. 6929773 USA. Kemeny F. L., Walker D I. System and method for minimizing slag carryover during the production of steel. 2005.
- Pat. 20060219052 A1 US, US 10/560,089. Mats Jalk, Willy Ohlsson, Håkan Kelvesjö. Method and a device for detecting slag US 10/560,089; publ. 5.10.2006.
- Pat. 2006/0219052 A1 US . Mats Jalk, Willy Ohlsson, Hakan Kelvesjo. Device for cutting off the slag; publ. 5.10.2006.
- Pat. 6737014 B2 US, US 09/803,607. Slag detector for molten steel transfer operations / Alex Davidkhanian, Frank L. Kemeny, Ali Langari, David I. Walker; publ. 18.05.2004.
- Uhlenbusch J., Stajduhar M.C., Krajcik W.J. etc. Trial of the R.A.D.A.R. [trademark] vibra-acoustic ladle slag detection system at a European steel plant // Iron Steelmak. 2003. Vol. 30 (7). P. 19 – 21.
- Da-peng Tan, Pei-yu Li, Xiao-hong Pan. Application of Improved HMM algorithm in slag detection system // Journal of Iron and Steel Research International. 2009. No. 1. P. 1 – 6.
- Da-peng Tan, Zhe Jiang Univ, Hang Zhou etc. Steel water continuous casting slag detection system based on VQ // Systems, Man and Cybernetics. 2006. No. 10. P. 1315 – 1319.
- ZhiJian-jun, Qiu Si-ming, Hou An-gui. Application of the ladle slag-carry-over detection technology in Baosteel // Bao Steel Technology. 2004. No. 5. P. 5 – 7.
- 13. Da-Peng Tan, Pei-Yu Li, Yi-Xuan Ji etc. SA-ANN-Based slag carry-over detection method and the embedded WME platform // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2013. Vol. 60. No. 10. P. 4702 – 4713.
- Tan DaPeng, Ji ShiMing, Li PeiYu, Pan XiaoHong. Development of vibration style ladle slag detection methods and the key technologies // Science China.Technological Sciences. 2010. Vol. 53. No. 9. P. 2378 – 2387.
- 15. Семенов М.В., Красильников С.С., Швидченко Д.В., Пишнограев Р.С. Вибродетектирование шлака при сливе стали из стальковша в промежуточный ковш // Автоматизированные технологии и производства. 2015. № 2. С. 40 – 42.
- Dengfeng Chen, Haiyan Xiao, Qichun Ji. Vibration style ladle slag detection method based on discrete wavelet decomposition

 $\prime\prime$ 26th Chinese Control and Decision Conference (CCDC). 2014. P. 3019 – 3022.

- Коврижных Ю.А., Полещенко Д.А. Разработка системы контроля шлака при сливе стали из стальковша в промковш // Тезисы докл. Междунар. науч.-технич. конф. «Металл-2017». Беларусь, Жлобин. С.12 14.
- Eremenko Y.I., Poleshchenko D.A., Glushchenko A.I. etc. ART-2 neural network usage to determine moment of slag discharge during steel teeming process // Proceedings of 2017 XX IEEE Int. Conf. On Soft Computing and Measurements (Scm). – St. Petersburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2017. P. 547 – 550.
- 19. Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A., Tsygankov Yu.A., Kovriznich Yu.A. Determination of slag outflow moment during steel

teeming using competitive neural network // 2017 Int. Siberian Conf. on Control and Communications, SIBCON 2017 – proceedings. – Astana: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, P. 767 – 771.

20. Еременко Ю.И., Полещенко Д.А. Разработка алгоритма принятия решения об отсечке шлака при разливке стали // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2018. № 6. С. 36-41.

> Поступила в редакцию 7 февраля 2019 г. После доработки 13 марта 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 353-359.

DEVELOPMENT AND INDUSTRIAL TESTING OF THE SYSTEM OF SLAG CUT-OFF AT STEEL CASTING PROCESS

Yu.I. Eremenko, D.A. Poleshchenko

Ugarov Stary Oskol Technological Institute of National University of Science and Technology "MISiS", Stary Oskol, Belgorod Region, Russia

- Abstract. The authors have analyzed the existing approaches to solve a problem of determining the moment of slag outcome beginning during steel casting from a ladle to a tundish. The solution of this problem is considered in two aspects: the first is the choice of best way to generate a diagnostic signal from the position of the price/quality ratio of its handling, and the second is the development of a method to process this signal in order to obtain useful information. A scheme is proposed to receive a signal of vibration acceleration from a sensor installed on a manipulator of the ladle protective tube. A product sample is developed to arrange that. It provides protection from the influence of industrial disturbances on the sensor. In order to analyze the vibration acceleration signal, the criteria to determine the moment of the slag outcome beginning were determined based on entropy energy calculation. This method and a system developed on its basis are tested under industrial conditions for a real object. The only condition for effective operation of the developed criteria is selection of the subsystem of steel level maintenance at final casting step to the manual mode to eliminate the disturbances from the movement of the slide shutter used to control the flow of liquid steel. According to the results of experiments under real conditions, it was found that the slide shutter control shutdown is to be performed if weight of the ladle content is from 18 to 19 tons approximately. In this mode of operation, the operator has always been able to found such a rate of steel discharge that the level of steel in the tundish is within the technological requirements. As a result, it is possible to ensure the proposed algorithm triggering for each casting earlier than the operator stops the process manually. At the same time, the amount of steel with slag left in ladle does not exceed 3.8 tons comparing to the moment of the slag cut-off made by the operator.
- *Keywords*: metallurgical industry, steel ladle, slag cut-off, energy entropy, vibration acceleration.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-353-359

REFERENCES

- Zakharov D.V., Savchenko V.I., Bubnov S.Yu., Alferov O.N., Yaroshenko A.V., Evsyukov V.N., Bokov S.L., Smol'yaninov V.I. Ustroistvo dlya otsechki shlaka v konvertere [Slag cut-off device in converter]. Patent RF no. 2179191. Publ. 10.02.2002. (In Russ.).
- 2. Eron'ko S.P., Bedarev S.A., Mechik S.V., Pozhidaev S.S. Investigation and development of an effective converter slag cut-off system.

Donetskii natsional'nyi tekhnicheskii universitet. Nauchnye raboty. Metallurgiya. 2007, no. 9 (122). pp. 121–129. (In Russ.).

- Eron'ko S.P., Smirnov O.M., Tsuprun O.Yu. Ustroistvo dlya otsechki shlaka pri vypuske stali iz konvertera [Slag cut-off device for steel output from converter]. Patent 71681 UA, C21 C/46. Publ. 15.12.2004. (In Russ.).
- Tsutomu Sakashita, Isao Yamazaki. Molten steel outflow automatically controlling device. Patent US 4222506 A, US 05/851,773. Publ. 16.09.1980.
- 5. Kemeny F.L., Walker D.I. *System and method for minimizing slag carryover during the production of steel*. Patent USA no. 6929773. 2005.
- Mats Jalk, Willy Ohlsson, Håkan Kelvesjö. *Method and a device for detecting slag*. Patent US 20060219052 A1, US 10/560,089. Publ. 5.10.2006.
- 7. Mats Jalk, Willy Ohlsson, Hakan Kelvesjo (SShA) *Device for cutting off the slag*. Patent US 2006/0219052 A1. Publ. 5.10.2006.
- Alex Davidkhanian, Frank L. Kemeny, Ali Langari, David I. Walker. *Slag detector for molten steel transfer operations*. Patent US 6737014 B2, US 09/803,607. Publ. 18.05.2004.
- Uhlenbusch J., Stajduhar M.C., Krajcik W.J. etc. Trial of the R.A.D.A.R. [trademark] vibra-acoustic ladle slag detection system at a European steel plant. *Iron Steelmak*. 2003, vol. 30(7), pp. 19–21
- Da-peng Tan, Pei-yu Li, Xiao-hong Pan. Application of improved HMM algorithm in slag detection system. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2009, no. 1, pp. 1–6.
- Da-peng Tan, Zhe Jiang Univ, Hang Zhou, Pei-yu Li, Li Xu, Guochun Yao. Steel water continuous casting slag detection system based on VQ. *Systems, Man and Cybernetics*. 2006, no. 10, pp. 1315–1319.
- Zhi Jian-jun, Qiu Si-ming, Hou An-gui. Application of the ladle slag-carry-over detection technology in Baosteel. *Bao Steel Tech*nology. 2004, no. 5, pp. 5–7.
- **13.** Da-Peng Tan, Pei-Yu Li, Yi-Xuan Ji, Dong-Hui Wen, Chen Li. SA-ANN-Based slag carry-over detection method and the embedded WME platform. *IEEE Transactions on industrial electronics*. 2013, vol. 60, no. 10, pp. 4702–4713.
- Tan DaPeng, Ji ShiMing, PeiYu L.I., Pan XiaoHong. Development of vibration style ladle slag detection methods and the key technologies. *Science China. Technological Sciences*. 2010, vol. 53, no. 9, pp. 2378–2387.
- Semenov M.V., Krasil'nikov S.S., Shvidchenko D.V., Pishnograev R.S. Vibration slag detection during steel outflow from a ladle to a tundish. *Avtomatizirovannye tekhnologii i proizvodstva*. 2015, no. 2, pp. 40–42. (In Russ.).
- Dengfeng Chen, Haiyan Xiao, Qichun Ji. Vibration style ladle slag detection method based on discrete wavelet decomposition.

In: 26th Chinese Control and Decision Conf. (CCDC). 2014, pp. 3019–3022.

- Kovrizhnykh Yu.A., Poleshchenko D.A. Development of the control system of slag in steel outflow from a ladle to a tundish. In: *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* "Metall-2017", Belarus', Zhlobin [References of Int. Sci.-Tech. Conf. "Metal 2017", Zhlobin, Belarus]. pp. 12–14. (In Russ.).
- Eremenko Y.I., Poleshchenko D.A., Glushchenko A.I., Tsygankov Y.A., Kovriznich Y.A. ART-2 neural network usage to determine moment of slag discharge during steel teeming process. In: *Proceedings of 2017 XX IEEE Int. Conf. on Soft Computing and Measurements (Scm). St. Petersburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 2017, pp. 547–550.
- Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A., Tsygankov Yu.A., Kovriznich Yu.A. Determination of slag outflow moment during steel teeming using competitive neural network. In: 2017 Int. Siberian Conf. on Control and Communications, SIBCON 2017 – proceed-

ings. Astana: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., pp. 767–771.

 Eremenko Yu.I., Poleshchenko D.A. Development of decisionmaking algorithm for slag cut-off at steel casting. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2018, no. 6. pp. 36–41. (In Russ.).

Information about the authors:

Yu.I. Eremenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Automation and Information Systems"

D.A. Poleshchenko, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Automation and Information Systems" (po-dima@yandex.ru)

> Received February 7, 2019 Revised March 13, 2019 Accepted April 3, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 360 – 365. © 2019. Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Базлов А.И., Базлова Т.А., Белов В.Д.

УДК 621.745.4

ВЛИЯНИЕ ВОЗВРАТА СОБСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЖС6У. ЧАСТЬ 1. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА ЖС6У, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЗВРАТА СОБСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА^{*}

Колтыгин А.В., к.т.н, доцент кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов» (misistlp@mail.ru)

Баженов В.Е., к.т.н., доцент кафедры «Литейные технологии и художественная

обработка материалов» (V.E.Bagenov@gmail.com)

Базлов А.И., инженер лаборатории «Перспективные энергоэффективные

материалы» (andreibazlov@gmail.com)

Базлова Т.А., к.т.н, доцент кафедры «Литейные технологии и художественная

обработка материалов» (tbazlova@mail.ru)

Белов В.Д., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Литейные технологии и художественная

обработка материалов» (vdbelov@mail.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Аннотация. Для изготовления литых лопаток газотурбинного двигателя используют дорогостоящие никелевые сплавы, причем на сами лопатки расходуется лишь небольшая их часть, остальное – это элементы литниково-питающей системы. Большая часть сплава после заливки представляет собой отходы, использование которых повторно в виде металлической шихты значительно снижает себестоимость лопаток. Однако использование возврата сопряжено с некоторыми рисками, связанными с возможностью загрязнения сплава неметаллическими включениями и угаром легирующих компонентов. Поэтому исследование последствий использования возврата собственного производства в изготовлении лопаток весьма актуально. В первой части статьи рассмотрено влияние возврата собственного производства на структуру и фазовый состав сплава ЖСбУ-ВИ. Изучены образцы лопаток газотурбинного двигателя, изготовленные методом литья в оболочковые керамические формы из предварительно очищенного от загрязнений и остатков огнеупорной оболочковой формы возврата собственного производства сплава ЖСбУ-ВИ. Исследованы образцы, вырезанные из замковой части лопатки и элементов литниковой системы, примыкающих к лопатке. Также изучены специально отлитые в медную форму цилиндрические образцы из исходного сплава ЖСбУ-ВИ без использования возврата и с 50 и 100 % возврата в шихте. Исследование структуры проводили с применением электронной и оптической микроскопии. Идентификация фаз и структурных составляющих производилась по результатам микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) с использованием расчетов фазового состава в программе Thermo-Calc, опираясь на описанные в литературе сведения о возможных соединениях в жаропрочных никелевых сплавах. Содержание основных легирующих компонентов в полученных образцах (кроме углерода) определяли по данным МРСА. Исследования проводились на образцах в литом и отожженном в течение 4 ч при 1210 °С состояниях. Показано, что использование возврата в шихте принципиально не изменяет фазовый состав сплава ни при плавке в индукционной тигельной печи, ни при вакуумно-дуговом переплаве.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, лопатки, возврат собственного производства, ЖСбУ, плавка, шихта, литье по выплавляемым моделям.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-360-365

Введение

Развитие индустрии газотурбинных двигателей (ГТД) идет путем повышения рабочей температуры газа на входе в турбину, что накладывает повышенные требования к качеству жаропрочных сплавов (ЖС) для деталей

горячего тракта ГТД [1–4]. С другой стороны, конкуренция на рынке ГТД требует постоянного снижения их себестоимости. Одним из популярных решений в этом направлении является широкое использование возврата ЖС для получения литых деталей ГТД, в частности лопаток, причем рекомендуемое количество возврата в плавке достигает 100 % [2, 5, 6].

В процессе переплава возврата происходит изменение химического состава сплава за счет угара легирую-

^{*} Статья подготовлена по материалам работы, выполняемой в рамках постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. Госконтракт № 02.G25.31.0163.

щих компонентов, что ведет к необходимости корректировки состава, особенно по элементам, вводимым в сплав в незначительном количестве [7]. Примеси, попадающие в ЖС на основе никеля, крайне негативно сказываются на их свойствах. Особенно опасно введение примесей, образующих легкоплавкие фазы, ведущие к горячеломкости ЖС [8 – 11].

В первой части настоящей работы исследовалось влияние возврата в шихте на структуру и фазовый состав сплава ЖСбУ-ВИ с целью определения допустимого количества возврата, позволяющего получить сплав, соответствующий марочному по химическому и фазовому составу.

Материалы и методика исследования

Изучались образцы, вырезанные из замковой части лопатки и элементов литниковой системы, примыкающих к лопатке, отлитые в керамическую оболочковую форму в производственных условиях из переплавленного в индукционной тигельной печи возврата сплава ЖСбУ-ВИ собственного производства. Отдельно готовились три образца сплава ЖСбУ-ВИ, полученные путем вакуумного дугового переплава. В качестве шихтовых материалов использовались: в первом образце исходный сплав ЖСбУ-ВИ производства АО «СМК» (г. Ступино, Россия); во втором образце 50 % шихты составляли отходы производства лопаток ГТД (элементы литниковой системы и бракованные отливки лопаток) и 50 % – исходный сплав; в третьем образце шихта представляла собой 100 % отходов производства лопаток ГТД.

Отходы предварительно подготавливались, но не переплавлялись. Они были очищены от загрязнений и окисленного поверхностного слоя с помощью металлической щетки и наждачной бумаги, а также промыты в концентрированной азотной кислоте и горячей воде, а после тщательной сушки использовались для приготовления сплава.

Плавка производилась в вакуумной дуговой печи Arc 200 производства Arcast Inc. с нерасходуемым вольфрамовым электродом и медным водоохлаждаемым тиглем. Масса плавки составляла 150 г. Плавку вели при остаточном давлении 3,5·10⁻⁴ Па аргона марки 5.5 ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017 (ООО «НИИ КМ», г. Москва, Россия). Цилиндрические образцы диаметром 12 мм отливались в медную изложницу, имевшую комнатную температуру.

Полученные образцы подвергались термической обработке в муфельной лабораторной печи на воздухе при температуре 1210 °С в течение 4 ч с последующем охлаждением в потоке воздуха. Впоследствии из них методом искровой резки изготавливались плоские образцы на разрыв толщиной 1,2 мм, которые шлифовали с двух сторон на наждачной бумаге Р600 и Р1200 до толщины 1 мм, после чего использовали для испытания механических свойств.

Исследование микроструктуры и микрорентгеноспектральный анализ сплавов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Химический состав образцов сплавов определяли по результатам микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) на площади 1×1 мм.

Равновесный фазовый состав сплава ЖСбУ-ВИ при температурах 20 и 1210 °С рассчитывали с помощью программы Thermo-Calc, используя термодинамическую базу TCS Ni-based Superalloys Database TCNI8 [12].

Результаты и их обсуждение

Исследован образец лопатки, отлитой в производственных условиях из сплава, приготовленного полностью из возврата собственного производства путем его переплава в индукционной тигельной печи и разливки в оболочковую керамическую форму в вакууме. На рис. 1, *а* показана микроструктура лопатки в районе замковой части. С помощью МРСА исследован фазовый состав сплава. На рис. 1, *б* представлена микроструктура образца, вырезанного из области литника. Из-за меньшей скорости охлаждения частицы фаз там более крупные, что облегчало их идентификацию. Фазы, присутствующие в микроструктуре образца, идентифицировали, опираясь на описанные в литературе сведения о возможных соединениях в жаропрочных никелевых сплавах [13 – 16].

Для более точной идентификации фаз произведен расчет фазового состава сплава ЖС6У-ВИ при температурах 20 и 1210 °С (температура термообработки сплава ЖС6У по ТУ 1-92-177-91) с использованием программного обеспечения Thermo-Calc. Результаты расчета данного сплава, содержащего, % (по массе): 0,15 C; 5,4 Al; 2,7 Ti; 9 Cr; 9,9 Co; 59,3 Ni; 1 Nb; 1,6 Mo; 11 W представлены в табл. 1.

В результате расчета и анализа структуры литых образцов установлено, что основу структуры (рис. 1, a) составляют дендриты у фазы, по границам которых расположена эвтектика $\gamma + \gamma'$ и скелетообразные выделения карбидов. Обнаружено несколько разновидностей карбидов (рис. 1, б). Выявлены частицы карбидов, состав которых хорошо описывается формулой $Me_{23}C_6$. Они содержат большое количество хрома, вольфрама и молибдена и, скорее всего, имеют формулу $(Cr, W, Mo)_{23}C_6$. Также в этой фазе в значительном количестве присутствуют кобальт и титан. Вторая группа частиц – карбиды никеля Ni₃C, в которых в значительном количестве растворены алюминий, титан, хром, кобальт и вольфрам. Кроме того, обнаружены карбиды типа МеС, которые можно описать общей формулой (Ti, Nb, Mo, W)С. На поверхности карбидов отмечено наличие частиц, содержащих большое количество циркония. Вероятно, их появление связано с использовани-



Рис. 1. Микроструктура сплава ЖСбУ-ВИ, отлитого в оболочковую форму: тонкая часть лопатки (*a*); область литника, примыкающего к лопатке (*б*) (СЭМ)

Fig. 1. Microstructure of ZhS6U-VI alloy obtained by investment casting: thin part of blade (a); part of gate near blade (δ) (SEM)

Таблица 1

Результаты расчета фазового состава сплава ЖС6У-ВИ

Touronomyna °C	Фаза	Доля фазы,	Объемная	Элементы, % (по массе)/% (ат.)								
Temnepatypa, C	Фаза	% (по массе)	доля, %	Ni	Co	Cr	W	Al	Ti	Nb	Mo	С
		08.22	98,43	60,3	10,1	9,1	10,5	5,5	2,4	0,5	1,6	_
	γ	98,33		60,1	10,0	10,3	3,3	11,9	3,0	0,3	1,0	0,1
1210	M-C	0,98	1,26	-	-	0,1	5,6	_	32,9	47,3	0,4	13,8
1210	MeC			_	-	0,1	1,3	_	28,9	21,4	0,2	48,2
		0.60	0.21	_	—	0,8	94,9	—	_	0,3	3,9	—
	(w)	0,69	0,31	0,1	0,1	2,6	89,5	_	_	0,6	7,1	_
	$Ni_3(Al,Ti)(\gamma')$	39,18	43,33	81,9	0,6	0,2	_	8,0	6,7	2,6	_	-
				74,5	0,5	0,2	_	15,9	7,5	1,5	_	-
	Ni ₃ Al (γ')	30,79	32,56	81,4	1,0	10,0	_	7,3	0,2	-	_	-
				74,1	0,9	10,3	_	14,5	0,2	-	_	_
	R	17,62	12,24	-	33,1	13,1	53,7	_	_	-	_	-
20				0,1	50,8	22,7	26,4	—	_	_	—	-
20	γ	5,07	4,82	37,5	62,5	_	—	—	_	_	—	—
				37,6	62,4	-	_	_	_	-	_	-
		4,69	3,87	3,6	5,2	24,5	32,6	_	_	-	34,1	-
	μ			5,3	7,7	40,9	15,4	_	_	-	30,8	-
	Ma C	2.65	3,18	_	3,8	90,5	_	_	_	_	_	5,7
	$Me_{23}C_6$	2,03		_	2,8	76,5	_	_	_	_	_	20,7

Table 1. Results of phase composition calculation of ZhS6U-VI alloy

ем возврата, недостаточно хорошо очищенного от огнеупорной оболочки, в изготовлении которой применялся оксид циркония, поскольку в составе исходного сплава этого элемента обнаружено не было. Темные выделения округлой формы, расположенные по границам дендритов (рис. 1, δ), идентифицированы как соединение γ' эвтектического происхождения с растворенными в нем кобальтом и хромом. Таким образом, использование возврата в шихте принципиально не изменяет фазовый состав сплава относительно описанного в литературе [13, 17 – 19] и рассчитанного с использованием программы Thermo-Calc (см. табл. 1), однако присутствие в структуре единичных частиц, содержащих цирконий, свидетельствует о наличии небольшого загрязнения металла в результате его переплава.

Для более подробного изучения влияния возврата при приготовлении расплава на качество отливок исследовали три образца с различным содержанием возврата в шихте, залитые в медную форму. Содержание основных легирующих компонентов в полученных образцах (кроме углерода) по данным MPCA показано в табл. 2.

Видно, что использование возврата в шихте практически не привело к отклонению химического состава сплава от марочного. Микроструктура и фазовый состав сплава также не изменяются при добавлении в шихту возврата. На рис. 2 представлена типичная структура образцов, выплавленных из первичного сплава + 50 % возврата в литом (a) и термообработанном (б) состоянии. Другие образцы, выплавленные из 100 % первичного сплава и 100 % возврата, имеют аналогичную микроструктуру.

Микроструктура сплава, отлитого в медную форму в литом состоянии, несколько отличается от полученной на образцах, отлитых в керамическую форму (см. рис. 1, *a*), но имеет те же структурные составляющие, характерные для сплава ЖСбУ-ВИ [13, 20]. В структуре этого сплава преобладает γ фаза, являющаяся твердым раствором легирующих компонентов, прежде всего Со, Сг, Мо в никеле. По границам дендритов γ фазы присутствуют выделения карбидов *Me*С и, возможно, $Me_{23}C_6$ (*Me* = Cr, Mo, Ti, W, Nb), но нет заметно-го количества крупных частиц γ' . Их отсутствие объясняется высокой скоростью охлаждения сплава в процессе кристаллизации в медной форме. Также не наблюдается и следов образования структуры γ/γ' в твердом растворе.

После термической обработки и быстрого охлаждения на воздухе сплав имеет практически однофазную структуру с мелкими вкраплениями карбидных включений *MeC*. Расчет показывает (см. табл. 1), что кроме карбидов должно присутствовать и незначительное количество выделений частиц твердого раствора на основе вольфрама (W), однако примененными методами анализа они обнаружены не были. Также можно наблюдать появление рассеянной пористости диффузионного происхождения, образовавшейся на месте растворившихся фаз (см. рис. 2, δ).

Выводы

Использование в шихте до 100 % отходов производства лопаток ГТД позволяет, после специальной

Таблица 2

Результаты химического анализа образцов сплава ЖС6У-ВИ с различным содержанием возврата

Ofmanay	Основные легирующие элементы, % (по массе)								
Ооразец	Ni	Co	Cr	W	Al	Ti	Nb	Mo	
ЖС6У-ВИ ТУ1-92-177-91	Основа	9,0-10,5	8,0-9,5	9,5 - 11,0	5,1-6,0	2,0-2,9	0,8-1,2	1,2-2,4	
Первичный сплав		9,9	9,0	11,1	5,4	2,7	1,0	1,6	
Первичный сплав +50 % возврата		9,8	9,2	11,1	5,3	2,7	1,0	1,6	
100 % возврата		10,1	9,1	10,7	5,1	2,7	1,0	1,5	

Table 2. Chemical composition of ZhS6U-VI alloy with different scrap content



Рис. 2. Микроструктура образцов, выплавленных из первичного сплава + 50 % возврата, залитых в медную форму в литом (*a*) и термообработанном (1210 °C, 4 ч + охлаждение в потоке воздуха) (*б*) состоянии (СЭМ)

Fig. 2. Microstructure of the samples melted using virgin alloy + 50 % scrap in charge, casted into the copper mold in as-cast state (a) and in heat-treated (1210 °C 4 h + air cooling) state (δ) (SEM)

подготовки этих отходов к плавке, получить сплав, соответствующий по химическому составу, структуре и фазовому составу сплаву ЖС6У-ВИ.

Образцы, залитые в медную форму, полученные вакуумно-дуговым переплавом из чистого сплава ЖС6У-ВИ и сплава с добавлением возврата производства лопаток ГТД, имеют одинаковый фазовый состав независимо от количества возврата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
- Зеленюк А.Н., Наумик В.В., Елькин А.В. Использование технологического возврата при производстве отливок из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ12Э-ВИ // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. 2011. № 1 (22). С. 198 – 202.
- Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
- Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе. Разработка и исследования. – М.: Машиностроение, 1987. – 116 с.
- Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Организация производства литых прутковых заготовок из современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Литейное производство. 2011. № 10. С. 2 6.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б. С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего // Автоматическая сварка. 2013. № 10 – 11. С. 23 – 32.
- Binczyk F., Śleziona J., Mikuszewski T. Effect of repeated remelting on the chemical composition and structure of nickel alloys // Archives of foundry engineering. 2010. Vol. 10. No. 1. P. 189 – 194.
- DeBarbadillo J.J. Nickel–base superalloys; physical metallurgy of recycling // Metallurgical Transactions A. 1983. Vol. 14. Issue 2. P. 329 – 341.

- Richards N.L., Chaturvedi M.C. Effect of minor elements on weldability of nickel base superalloys // International Materials Reviews. 2000. Vol. 45. Issue 3. P. 109–129.
- Morscheiser J., Thönnessen L., Gehrmann B., Friedrich B. The influence of the slag composition on the desulfurization of Ni–based superalloys // Proceedings of the 2011 Int. Symposium on Liquid Metal Processing and Casting: Nancy, France. September 25 28, 2011. LMPC. 2011. P. 89 96.
- Morscheiser J., Thönnessen L., Friedrich B. Sulphur control in nickel-based superalloy production // Proceedings of European Metallurgical Conf. Düsseldorf, Germany. June 26 – 29, 2011. EMC 2011. Vol. 4. P. 1197 – 1212.
- **12.** Thermo-Calc Software TCN18 Ni-based Superalloys Database, version 8, Accessed October 1, 2018.
- Geddes B., Leon H., Huang X. Superalloys: alloying and performance. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. 176 p.
- Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 372 p.
- Erickson G.L. A new, third-generation, single-crystal, casting superalloy // JOM. 1995. Vol. 47. P. 36 – 39.
- Goodfellow A.J., Galindo-Nava E.I., Christofidou K.A. etc. Gamma prime precipitate evolution during aging of a model nickel-based superalloy // Metallurgical and Materials Transactions A. 2018. Vol. 49. P. 718 – 728.
- Fuchs G.E. Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy // Materials Science and Engineering A. 2001. Vol. 300. P. 52 – 60.
- Pollock T.M., Tin S. Nickel–based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties // Journal of Propulsion and Power. 2006. Vol. 22. No. 2. P. 361 – 374.
- Donachie M.J., Donachie S.J. Superalloys: a technical guide. 2nd ed. – Materials Park, OH: ASM International, 2002. – 439 p.
- Zhang Z.W., Niu Y.J., Tian J.J. etc. Effect of remelting on the microstructure and mechanical properties of a nickel superalloy // Materials Science Forum. 2016. Vol. 849. P. 492 – 496.

Поступила в редакцию 13 мая 2018 г. После доработки 5 января 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 360-365.

EFFECT OF SCRAP USING IN CHARGE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZhS6U NICKEL-BASED SUPERALLOY. PART 1. MICROSTRUCTURE ANALYSIS AND PHASE COMPOSITION OF ZhS6U ALLOY PREPARED WITH SCRAP

A.V. Koltygin, V.E. Bazhenov, A.I. Bazlov, T.A. Bazlova, V.D. Belov

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

Abstract. Expensive nickel superalloys are used for manufacture of cast blades of gas turbine engine (GTE). However, for the blades only a small amount of alloy was used and the remainder is used for gating system. Therefore, the most proportion of alloy after casting is a scrap, the use of which as raw material for blades production significantly reduces their cost. However, the use of scrap is associated with some risks: the possibility of alloy contamination by nonmetallic inclusions and loss of alloying elements. So, the investigation of a scrap usage effect on the blades properties is very important. In the first part of article the influence of the scrap amount on the microstructure and phase composition of the ZhS6U-VI nickel-base superalloy were examined. The GTE blades samples, fully produced from the scrap of ZhS6U-VI superalloy by investment casting were investigated. The scrap before using was cleaned from contaminations and ceramic mold remains. Samples were cut from blade dowetail and gating system near dowetail. In addition, cylindrical samples that were casted into the copper mold from the virgin alloy ZhS6U-VI without the scrap and from alloys with 50 % and 100 % of scrap were researched. The alloys microstructures were investigated using scanning electron microscopy and optical microscopy. The phase's identification was carried out using the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and the calculations of phase composition were made by Thermo-Calc software and literature data about phases in nickel-based superalloys. Content of alloying elements (except carbon) was measured by EDS analysis. The studies were carried out on the samples as-casted and annealed for 4 hours at 1210 °C. It is shown that the use of scrap does not fundamentally change the alloy phase composition at both during vacuum induction melting and vacuum arc melting.

Keywords: nickel-based superalloys, blades, scrap, ZhS6U, melting, charge, investment casting.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-360-365

REFERENCES

- 1. Kablov E.N. *Litye lopatki gazoturbinnykh dvigatelei: splavy, tekhnologiya, pokrytiya* [Casted gas turbine blades: alloys, technology, coatings], second ed. Moscow: Nauka, 2006, 632 p. (In Russ.).
- Zelenyuk A.N., Naumik V.V., El'kin A.V. Using scrap in production of VZhL12E-VI alloy castings. *Visnik Donbas'koi derzhavnoi* mashinobudivnoi akademii. 2011, no. 1 (22), pp. 198–202. (In Russ.).
- Logunov A.V., Shmotin Yu.N. Sovremennye zharoprochnye nikelevye splavy dlya diskov gazovykh turbin (materialy i tekhnologii) [Modern heat-resistant nickel-based superalloys for gas turbine disks (materials and technologies)]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
- Kishkin S.T., Stroganov G.B., Logunov A.V. Liteinye zharoprochnye splavy na nikelevoi osnove. Razrabotka i issledovaniya [Casting heat-resistant nickel-based superalloys. Development and research]. Moscow: Mashinostroenie, 1987, 116 p. (In Russ.).
- Sidorov B.B., Rigin V.E., Kablov D.E. Organization of cast bar production from modern casting nickel-based superalloys. *Liteinoe* proizvodstvo. 2011, no. 10, pp. 2–6. (In Russ.).
- Kablov E.N., Ospennikova O.G., Lomberg B.S. Strategic development directions of structural materials and technologies for their processing for aircraft nowadays and in future. *Avtomaticheskaya svarka*. 2013, no. 10–11, pp. 23–32. (In Russ.).
- 7. Binczyk F., Śleziona J., Mikuszewski T. Effect of repeated remelting on the chemical composition and structure of nickel alloys. *Archives of foundry engineering*. 2010, vol. 10, no. 1, pp. 189–194.
- 8. DeBarbadillo J.J. Nickel-base superalloys; physical metallurgy of recycling. *Metallurgical Transactions A*. 1983, vol. 14. Is. 2. pp. 329–341.
- Richards N.L., Chaturvedi M.C. Effect of minor elements on weldability of nickel base superalloys. *International Materials Reviews*. 2000, vol. 45, Issue 3, pp. 109–129.
- Morscheiser J., Thönnessen L., Gehrmann B., Friedrich B. The influence of the slag composition on the desulfurization of Ni–based superalloys. *Proceedings of the 2011 Int. Symposium on Liquid Metal Processing and Casting: Nancy, France. September 25-28. 2011.* LMPC 2011, pp. 89–96.
- Morscheiser J., Thönnessen L., Friedrich B. Sulphur control in nickel-based superalloy production. *Proceedings of European Metallurgical Conf.*, *Düsseldorf, Germany, June 26-29, 2011*. EMC 2011, vol. 4, pp. 1197–1212.
- 12. Thermo-Calc Software TCN18 Ni-based Superalloys Database, version 8. Accessed October 1, 2018.
- 13. Geddes B., Leon H., Huang X. *Superalloys: alloying and performance*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010, 176 p.

- 14. Reed R.C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 372 p.
- 15. Erickson G.L. A new, third-generation, single-crystal, casting superalloy. *JOM*. 1995, vol. 47, pp. 36–39.
- Goodfellow A.J., Galindo-Nava E.I., Christofidou K.A., Jones N.G., Martin T., Bagot P.A.J., Boyer C.D., Hardy M.C., Stone H.J. Gamma Prime Precipitate evolution during aging of a model nickel-based superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018, vol. 49, pp.718–728.
- Fuchs, G.E. Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy. *Materials Science and Engineering A*. 2001, vol. 300, pp. 52–60.
- Pollock T.M., Tin S. Nickel–based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. *Journal of Propulsion and Power*. 2006, vol. 22, no. 2, pp. 361–374.
- **19.** Donachie M.J., Donachie S.J. *Superalloys: a technical guide.* 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002, 439 p.
- Zhang Z.W., Niu Y.J., Tian J.J., An N., Gao Y., Wang C., Shi S.F. The effect of remelting on the microstructure and mechanical properties of a nickel superalloy. *Materials Science Forum*. 2016, vol. 849, pp. 492–496.
- Acknowledgements. The article was prepared on the basis of the work carried out in the framework of Russian Government Decree No. 218 of April 9, 2010. Government Contract No. 02.G25.31.0163.

Information about the authors:

A.V. Koltygin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Foundry Technology and Art Processing of Materials" (misistlp@mail.ru)

V.E. Bazhenov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Foundry Technology and Art Processing of Materials" (V.E.Bagenov@gmail.com)

A.I. Bazlov, Engineer of the Laboratory "Advanced Energy-Efficient Materials" (andreibazlov@gmail.com)

T.A. Bazlova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Foundry Technology and Art Processing of Materials"

(tbazlova@mail.ru)

V.D. Belov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Foundry Technology and Art Processing of Materials" (vdbelov@mail.ru)

Received May 13, 2018 Revised January 5, 2019 Accepted April 4, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 366 – 373. © 2019. Рогачев С.О., Стомахин А.Я., Никулин С.А., Кадач М.В., Хаткевич В.М.

УДК 621.785.53

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АУСТЕНИТНЫХ Сr–Ni–Ti СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ*

Рогачев С.О.¹, к.т.н., доцент кафедры металловедения и физики прочности (csaap@mail.ru) **Стомахин А.Я.**¹, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и зашиты металлов

Никулин С.А.¹, д.т.н, профессор, заведующий кафедрой металловедения и физики прочности

Кадач М.В.², инженер

Хаткевич В.М.¹, к.т.н., младший научный сотрудник

 ¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
 ² Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова (111116, Воссия, Москва, ул. Архоногоруда, 2)

(111116, Россия, Москва, ул. Авиамоторная, 2)

Аннотация. Легирование коррозионностойких аустенитных сталей азотом широко применяется в производстве для стабилизации аустенита, улучшения прочностных и других свойств металла. Возможность легирования азотом титансодержащих сталей путем ввода азота в расплав отсутствует, так как это вызывает образование в стали при разливке и кристаллизации металла грубых дефектов (заворотов корки, крупных нитридных включений, скоплений нитридов и др.). Альтернативой жидкофазному азотированию для легирования азотом аустенитных титансодержащих хромоникелевых сталей с целью повышения их прочностных свойств может служить метод высокотемпературного газового азотирования. В настоящей работе исследована возможность повышения прочностных характеристик тонколистовой аустенитной коррозионностойкой стали типа X18Н12Т, содержашей 1.5 и 3 % титана, за счет применения твердофазного высокотемпературного азотирования. Азотирование осуществляли при температуре 1000 - 1100 °C в атмосфере чистого азота в течение 5 или 8 ч. Средняя массовая доля азота в образцах после азотирования в течение 5 ч составляла 0,6 и 0,7 % для сталей с 1,5 и 3 % титана соответственно, а после азотирования в течение 8 ч - 0,8 и 0,9 %. Показано, что высокотемпературное азотирование с отжигом обеспечивает значительное (в 2-3 раза) повышение прочностных характеристик металла по сравнению с состоянием до азотирования. Однако при этом происходит естественное понижение пластичности. В ходе конечной обработки пластичность восстанавливается. На стали типа X18H12T с 1,5 % титана получено увеличение предела текучести в 3,3 раза (с 180 до 600 МПа) и предела прочности в 1.8 раз (с 540 до 970 МПа) при относительном удлинении на уровне 28 %. На стали с 3 % титана дополнительного увеличения прочностных характеристик не обнаружено. Полученные результаты показывают возможность получения тонколистовой титансодержащей высокоазотистой стали (или изделий из нее, например, тонкостенных труб) путем применения твердофазного высокотемпературного азотирования.

Ключевые слова: высокотемпературное твердофазное азотирование, аустенитная Cr-Ni-Ti сталь, прокатка, механические свойства, микроструктура, фазовые превращения, нитриды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-366-373

Введение

Легирование коррозионностойких аустенитных сталей азотом широко применяется в производстве для стабилизации аустенита, улучшения прочностных и других свойств металла [1-5]. Возможность легирования азотом титансодержащих сталей путем ввода азота в расплав отсутствует из-за образования в стали при разливке и кристаллизации металла грубых дефектов (заворотов корки, крупных нитридных включений, скоплений нитридов и др.) [6, 7].

Известно, что для хромистых, хромоникелевых сталей и жаропрочных сплавов с целью упрочнения успешно применяется высокотемпературное твердофазное азотирование на стадии передела как альтернатива жидкофазному азотированию [8 – 17].

Ранее [18, 19] была показана возможность получения высокотемпературным азотированием листа аустенитной коррозионностойкой хромоникелевой стали с содержанием титана 0,31 % и средним содержанием азота 0,56 % без загрязнения металла грубыми нитридными включениями. Для такого листа толщиной 0,5 мм в результате азотирования достигнуто существенное повышение механических свойств: предела текучести почти вдвое (до 560 МПа) и предела прочности на 35 % (до 830 МПа) при сохранении высокого запаса пластичности. Из этих опытов был сделан вывод, что ме-

^{*} Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС». Авторы выражают благодарность М.В. Морозову за помощь в получении результатов исследований.

тод высокотемпературного азотирования перспективен для легирования азотом аустенитных титансодержащих хромоникелевых сталей с целью повышения их прочностных свойств.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния высокотемпературного азотирования на структуру и механические свойства образцов тонколистовых хромоникелевых аустенитных сталей с массовой долей титана 1,5 и 3 %.

Материалы и методики исследования

Образцы опытных Cr-Ni-Ti сталей на базе марки 08X18H12T с повышенной массовой долей титана (1,5 и 3 %) прокатывали на лист толщиной 1 мм и выдерживали при температуре 1000 – 1100 °C в атмосфере чистого азота в течение 5 или 8 ч. Высокие температуры азотирования были необходимы для формирования нитридов титана, а также для ускорения диффузии азота в металл. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Средние значения массовой доли азота в пробах листов после азотирования определяли на приборе LECO TS-600 методом плавки в потоке несущего газа (гелия).

Для уменьшения неоднородности распределения азота в объеме образца (удаления избытка азота на поверхности листа) после азотирования их отжигали в аргоне ($1000 - 1100 \degree C$, $1 - 5 \lor$, охлаждение в воду). После отбора проб образцы подвергали холодной прокатке на конечную толщину 0,5 мм на лабораторной машине LM 120 за четыре пропуска с величиной обжатия на каждом пропуске ~0,1 мм. Заключительным этапом был рекристаллизационный отжиг (1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду).

Металлографический анализ структуры образцов в поперечном сечении проводили в программной среде ImageExpertPro по фотографиям, полученным с помощью оптического микроскопа MICROMET (Buehler). Для выявления микроструктуры использовали электрохимическое травление шлифов в водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 8 – 10 В и выдержке около 2 мин. После этого измеряли размер зерна и толщину азотированного слоя.

Электронно-микроскопические исследования структуры образцов (на глубине ~100 мкм от поверхности) проводили на тонких фольгах с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL) при увеличениях до 50 000. Размеры и химический состав частиц (нитридов) в структуре образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT500 (JEOL) с микрорентгеноспектральным анализатором MPCA.

Исследование состава фаз проводили на рентгеновском дифрактометре RIGAKU Ultima IV. Для анализа изменения фазового состава по толщине образцов осуществляли их послойную шлифовку и полировку. Для обработки и анализа дифракционных спектров использовалось программное обеспечение PDXL.

Микротвердость образцов в поперечном сечении определяли по методу Виккерса (нагрузка 100 г) на микротвердомере MICROMET 5101.

Испытания на одноосное растяжение проводили на машине INSTRON 5966 со скоростью растяжения 1 мм/мин при комнатной температуре. Использовали плоские образцы в виде «лопаток» общей длиной 65 мм. Длина и ширина рабочей части составляла 20,0 и 3,5 мм соответственно. Испытывали по три образца на каждое состояние.

Результаты исследования и их обсуждение

Изменение микротвердости сталей при азотировании. Средняя массовая доля азота в образцах после азотирования в течение 5 ч составила 0,6 и 0,7 % для сталей с 1,5 и 3 % титана соответственно, а после азотирования в течение 8 ч – 0,8 и 0,9 %. Таким образом, как увеличение массовой доли титана в сталях с 1,5 до 3 %, так и увеличение времени азотирования с 5 до 8 ч, повышает количество азота, продиффундировавшего в сталь при азотировании. Приблизительную оценку распределения азота по толщине листа осуществляли по кривым изменения микротвердости (рис. 1).

В исходном неазотированном состоянии (после рекристаллизационного отжига при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду) микротвердость составила 160 и 240 HV для сталей с 1,5 и 3 % титана соответственно. В случае рекристаллизационного отжига с охлаждением на воздухе микротвердость была выше (до 340 и 400 HV для сталей с 1,5 и 3 % титана соответственно).

Азотирование привело к существенному повышению микротвердости поверхностных слоев образцов на глубину до 150 – 200 мкм (см. рис. 1), что связано с насыщением металла азотом и формированием

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей, % (по массе)

Table 1. Chemical composition of the investigated steels, % (wt.)

Сталь	Fe	С	Mn	Р	S	Cr	Ni	Ti
1	Основа	0,04	0,55	0,02	0,02	18,1	12,0	1,5
2	Основа	0,02	0,55	0,02	0,02	17,9	11,9	3,0


Рис. 1. Распределение микротвердости по толщине тонколистовой Cr-Ni-Ti стали до и после высокотемпературного азотирования: a - 1,5 % Ti; b - 3 % Ti; l -азотирование 5 ч; 2 -азотирование 8 ч

Fig. 1. Distribution of microhardness along the thickness of Cr–Ni–Ti steel samples before and after high-temperature nitriding: a - 1.5 % Ti; $\delta - 3 \%$ Ti; l - nitriding for 5 hours; 2 - nitriding for 8 hours

дисперсных нитридов. Микротвердость обеих сталей после азотирования в течение 5 – 8 ч повышается до 380 – 420 HV. При этом микротвердость в середине образцов составляет 150 – 220 HV, что меньше микротвердости неазотированной стали.

Для уменьшения избытка азота на поверхности образца осуществляли дополнительный отжиг в атмосфере аргона. Это приводило к снижению микротвердости на краях образца и обеспечивало более равномерное распределение микротвердости по сечению из-за дополнительной диффузии азота вглубь образца (рис. 2). Наиболее равномерное распределение азота по толщине наблюдается после отжига в аргоне в течение 3 – 5 ч.

Структура и фазовый состав сталей. По данным оптической микроскопии в исходном неазотированном состоянии (после рекристаллизационного отжига при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду) размер зерна в структуре сталей с 1,5 и 3 % титана составил 35 ± 11 и 8 ± 2 мкм соответственно. Таким образом, размер зер-

на в структуре неазотированной стали с 1,5 % титана в 4,3 раза больше, чем в стали с 3 % титана, что связано с меньшей скоростью диффузионных процессов в более легированной стали. Различный размер зерна в сталях обуславливает разницу в значениях микротвердости.

Азотирование сталей в течение 5 ч приводит к формированию приповерхностных азотированных слоев толщиной 230 - 250 мкм с ровной границей раздела (рис. 3, *a*, *б*). Ранее при высокотемпературном азотировании Cr–Ni сталей без титана или с его небольшой массовой долей (менее 0,4 %) формирования ровной границы раздела не наблюдалось [13, 18]. Наличие такой границы может быть связано с более резким изменением концентрации азота в образце в присутствии титана.

Как было отмечено выше, эти слои характеризуются повышенными значениями микротвердости. Увеличение длительности азотирования с 5 до 8 ч увеличивает толщину азотированных слоев для стали с 1,5 % титана до 350 мкм и не оказывает заметного влияния на



Рис. 2. Распределение микротвердости по толщине тонколистовой Cr-Ni-Ti стали после высокотемпературного азотирования и отжига в аргоне:

a – 1,5 % Ті; *б* – 3 % Ті; *1* – азотирование 8 ч; *2* – азотирование 8 ч и отжиг в аргоне 1 ч; *3* – азотирование 8 ч и отжиг в аргоне 5 ч

Fig. 2. Distribution of microhardness along the thickness of the Cr-Ni-Ti steel samples after high-temperature nitriding and annealing in argon: a - 1.5 % Ti; $\delta - 3 \%$ Ti; l - nitriding for 8 hours; 2 - nitriding for 8 hours and annealing in argon for 1 hour;

3 - nitriding for 8 hours and annealing in argon for 5 hours



Рис. 3. Поперечное сечение образцов Cr–Ni–Ti сталей после высокотемпературного азотирования в течение 5 ч (*a*, *δ*) и 8 ч (*e*, *c*) (оптическая микроскопия): *a*, *e* – 1,5 % Ti; *б*, *c* – 3 % Ti

Fig. 3. Cross section of Cr–Ni–Ti steel samples after high-temperature nitriding for 5 hours (a, δ) and 8 hours (e, z) (optical microscopy): $a, \delta - 1.5 \%$ Ti; e, z - 3 % Ti

толщину азотированных слоев для стали с 3 % титана (рис. 3, ϵ , ϵ). Таким образом, диффузия азота в образец из стали с 1,5 % титана идет на большую глубину, чем в образец из стали с 3 % титана. При этом в процессе высокотемпературной выдержки при азотировании в средней (непроазотированной) части образца наблюдается небольшой рост зерна, более выраженный для стали с 1,5 % титана, чем для стали с 3 % титана. Очевидно, это и объясняет пониженные значения микротвердости в средней части образца (см. рис. 2).

Таким образом, при одинаковом времени азотирования массовая доля азота в стали с 3 % титана больше по сравнению со сталью с 1,5 % титана, а толщина азотированных слоев меньше или сопоставима. Это приводит к большему градиенту концентрации азота в стали с 3 % титана по сравнению со сталью с 1,5 % титана.

Отжиг в аргоне увеличивает толщину азотированных слоев в стали с 1,5 % титана и не оказывает заметного влияния на толщину азотированных слоев в стали с 3 % титана (рис. 4). Отжиг в аргоне в течение 5 ч приводит к сквозному насыщению азотом стали с 1,5 % титана. Подобный характер структуры сохраняется в сталях после комбинированной обработки, включающей азотирование, отжиг в аргоне, холодную прокатку на толщину 0,5 мм и рекристаллизационный отжиг.

По данным рентгенофазового анализа в исходном неазотированном состоянии (после рекристаллизационного отжига при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду) структура обеих сталей состоит преимущественно из аустенита и небольшого количества феррита (не более 10 %). При охлаждении на воздухе с температуры рекристаллизационного отжига в структуре сталей появляется интерметаллидная фаза со структурой α -Mn типа $Cr_{13}Fe_{35}Ni_{3}Ti_{7}$, что приводит к повышению значений микротвердости. Образование такой фазы было отмечено ранее в стали типа 08X18H10T при увеличении в ней массовой доли титана [20].

После азотирования в структуре сталей (на глубине 50 – 100 мкм от поверхности образца) появляется фаза нитрида типа TiN. В приповерхностных слоях стали также присутствуют нитриды типа Cr₂N. Наличие их подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Как видно на фотографиях



Рис. 4. Поперечное сечение образцов Cr-Ni-Ti сталей после высокотемпературного азотирования в течение 5 ч и отжига в аргоне в течение 1 ч: a - 1.5 % Ti; $\delta - 3 \%$ Ti

Fig. 4. Cross section of Cr–Ni–Ti steel samples after high-temperature nitriding for 5 hours and annealing in argon for 1 hour: a - 1.5 % Ti; $\delta - 3\%$ Ti



Рис. 5. Микроструктура Cr–Ni–Ti стали с 3 % титана после высокотемпературного азотирования (метод просвечивающей электронной микроскопии)

Fig. 5. Microstructure of Cr-Ni-Ti steel with 3 % of titanium after high-temperature nitriding (TEM)

микроструктуры, дисперсные частицы нитридов длиной 50 – 150 нм присутствуют как внутри тела аустенитных зерен, так и по их границам. Хорошо видны поля напряжений вокруг таких частиц, что возможно из-за значительного различия параметров кристаллических решеток матрицы и частиц. По данным сканирующей электронной микроскопии, крупных нитридов титана (размером свыше 1 мкм) в структуре сталей не выявлено. Отжиг в аргоне приводит к дополнительному выделению нитридов хрома.

Механические свойства сталей при растяжении. В исходном неазотированном состоянии (после рекристаллизационного отжига при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду, толщина 1 мм) предел текучести и прочности стали с 1,5 % титана составил 180 и 540 МПа соответственно, а стали с 3 % титана – 355 и 716 МПа соответственно при относительном удлинении 54 и 39 % соответственно (табл. 2).

Азотирование тонколистовых образцов сталей приводит к небольшому повышению предела прочности и существенному повышению предела текучести (в 1,3 – 2 раза) по сравнению с исходным состоянием, при этом относительное удлинение уменьшается до 6 – 7 %, что может быть связано с присутствием азота в твердом растворе и укрупнением зерна. Механические свойства сталей приведены в табл. 2. Последующий отжиг в аргоне после азотирования дополнительно повышает как прочность, так и пластичность сталей. Это связано со снижением градиента концентрации азота по сечению образца, а также с дополнительным выделением нитридов хрома и обеднением азотом твердого раствора. Важно отметить, что пониженная пластичность стали непосредственно после азотирования тем не менее позволяет проводить ее холодную прокатку без образования дефектов и трещин.

Механические свойства Cr–Ni–Ti сталей с различной массовой долей титана до и после высокотемпературного азотирования

Table 2. Mechanical properties of Cr-Ni-Ti steel samples with various mass fractions of titanium before and after high-temperature nitriding

Сталь, состояние	Предел текучести,	Предел прочности,	Относительное удлинение, %
До азотирования (после ре	екристаллизационно	го отжига)	
Сталь с 1,5 % титана, рекристаллизационный отжиг при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду	179 ± 10	539 ± 8	54 ± 3
Сталь с 3 % титана, рекристаллизационный отжиг при 1040 °C, 30 мин, охлаждение в воду	355 ± 11	40 ± 2	
После азотирования, отжига в аргоне, холод	цной прокатки и рекр	оисталлизационного о	отжига
Сталь с 1,5 % титана, азотирование 5 ч, отжиг в аргоне 3 ч, прокатка с 1 на 0,5 мм, рекристаллизационный отжиг, охлаждение в воду	412 ± 12	730 ± 8	20 ± 2
Сталь с 3 % титана, азотирование 5 ч, отжиг в аргоне 3 ч, прокатка с 1 на 0,5 мм, рекристаллизационный отжиг, охлаждение в воду	410 ± 15	790 ± 10	24 ± 2
Сталь с 1,5 % титана, азотирование 8 ч, отжиг в аргоне 5 ч, прокатка с 1 на 0,5 мм, рекристаллизационный отжиг, охлаждение в воду	601 ± 16	971 ± 8	28 ± 2
Сталь с 3 % титана, азотирование 8 ч, отжиг в аргоне 5 ч, прокатка с 1 на 0,5 мм, рекристаллизационный отжиг, охлаждение в воду	516 ± 17	914 ± 8	21 ± 1

Наибольшее повышение прочности по сравнению с исходным неазотированным состоянием происходит после комбинированной обработки (включающей азотирование, отжиг в аргоне, холодную прокатку и рекристаллизационный отжиг) за счет формирования более однородной структуры с более мелким зерном и нитридами. После азотирования в течение 8 ч, отжига в аргоне в течение 5 ч, холодной прокатки с толщины 1 мм на толщину 0,5 мм и рекристаллизационного отжига предел прочности и текучести стали с 1,5 % титана составил 971 и 601 МПа (что в 1,8 и 3,3 раза выше по сравнению с исходным (рекристаллизованным) состоянием стали) при относительном удлинении 28 %. После такой же обработки прочностные свойства стали с 3 % титана несколько ниже, что может быть связано с более неоднородным распределением азота по сечению образца и, как следствие, с преждевременным разрушением при растяжении.

Следует отметить, что комплекс механических свойств стальных образцов будет зависеть не только от общей концентрации азота в металле и соотношения твердорастворного и дисперсионного упрочнения, но и от градиента концентрации азота по сечению образца. Например, в Cr–Ni сталях без титана и с массовой долей титана 0,31 % в результате высокотемпературного азотирования достигается сопоставимая концентрация азота (~0,6 %) и близкий уровень прочности за счет преимущественно твердорастворного упрочнения. Однако градиенты концентрации азота по сечению образцов существенно меньше, чем для стали, исследуемой в данной работе [18, 21]. Это не позволяет проводить прямое сравнение механических свойств сталей.

Выводы

Показана возможность получения высокоазотистой титансодержащей тонколистовой стали, для которой обычный ввод азота в жидкий металл невозможен, путем применения твердофазного высокотемпературного азотирования. На стали типа X18H12T с 1,5 % титана получено значительное повышение прочностных характеристик: предела текучести в 3,3 раза (с 180 до 600 МПа) и предела прочности в 1,8 раз (с 540 до 970 МПа) при относительном удлинении на уровне 28 %. При дальнейшем увеличения прочностных характеристик не обнаружено.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

 Гаврилюк В.Г. Физические основы азотистых сталей // Перспективные материалы. Т. II: Конструкционные материалы и методы управления их качеством. – Тольятти: ТГУ, – М.: МИСиС, 2007. С. 5 – 74.

- Svyazhin A.G., Prokoshkina V.G., Kosyrev K.L. Effect of nitrogen on structure properties of thermomechanically strengthened steels // Proc. 10th Int. Conf. High Nitrogen Steels HNS 2009 (Moscow, Russia, July 6-8, 2009). – M.: MISIS, 2009. P. 77 – 82.
- Шпайдель М.О. Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 11. С. 9 – 14.
- Berezovskaya V.V., Bobrova V.E., Melnik V.P. etc. Corrosion properties of austenitic Cr-Mn-Ni-N steels with various manganese concentrations // Russian metallurgy (Metally). 2008. No. 1. P. 29 – 33.
- Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской академии наук «Проф. Марин Дринов», 1995. – 218 с.
- Поволоцкий Д.Я., Гудим Ю.А. Производство нержавеющей стали. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 236 с.
- Бородулин Г.М., Мошкевич Е.И. Нержавеющая сталь. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
- Yoo D.K., Lee H.J., Kang C.Y. etc. A study on nitrogen permeation and tempering heat treatment of AISI type 409L ferritic stainless steel // Solid State Phenomena. 2006. Vol. 118. P. 149 – 154.
- Nikulin S.A., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Rozhnov A.B. Hardening of ferritic corrosion-resistant steel by the method of internal nitriding // Metal Science and Heat Treatment. 2013. Vol. 55. P. 351 – 354.
- Khatkevich V.M., Nikulin S.A., Rozhnov A.B. Rogachev, S.O. Mechanical properties and fracture of ferritic corrosion-resistant steels after high-temperature nitriding // Metal Science and Heat Treatment. 2015. Vol. 57. No. 7 – 8. P. 205 – 209.
- Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 4. С. 9 – 17.
- Sung J.H., Kong J.H., Yoo D.K. etc. Phase changes of the AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 489. P. 38 43.

- Peng D.Q., Kim T.H., Chung J.H., Park J.K. Development of nitridelayer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256. P. 7522 – 7529.
- Petrova L.G. Internal nitriding of high-temperature steels and alloys // Metal Science and Heat Treatment. 2001. Vol. 43. No. 1 – 2. P. 11 – 17.
- **15.** Belomyttsev M.Yu. A study of processes of phase formation and hardening in molybdenum alloys after internal nitriding // Metal Science and Heat Treatment. 2018. Vol. 60. No. 3 4. P. 243 252.
- Garzón C.M., Tschiptschin A.P. EBSD texture analysis of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 441. P. 230 – 238.
- Lakhtin Yu.M. High-temperature nitriding // Metal Science and Heat Treatment. 1991. Vol. 33. P. 124 – 130.
- 18. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Кадач М.В. и др. Применение высокотемпературного азотирования для повышения прочности тонколистовой титансодержащей стали типа X18H12AT // Деформация и разрушение материалов. 2017. № 6. С. 34 – 38.
- 19. Рогачев С.О., Хаткевич В.М., Кадач М.В. и др. Возможность получения титансодержащей высокоазотистой стали типа X18H12AT с применением высокотемпературного азотирования листа // Фазовые превращения и прочность кристаллов: Сб. тезисов IX Междунар. конф. – Черноголовка, 2016. С. 112.
- 20. Winiowski A. Impact of conditions and parameters of brazing of stainless steel and titanium on mechanical and structural properties of joints // Archives of Metallurgy and Materials. 2007. Vol. 52. P. 593 – 608.
- Okamoto M., Tanaka R., Naito T., Fujimoto R. On the manufacture of high-chromium steels in high-pressure nitrogen atmosphere and heat resisting properties of 316L-type steels // Tetsu-to-Hagane Overseas. 1962. Vol. 2. No. 1. P. 25 – 36.

Поступила в редакцию 28 января 2019 г. После доработки 15 апреля 2019 г. Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 366-373.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AUSTENITIC Cr–Ni–Ti STEELS AFTER HIGH-TEMPERATURE NITRIDING

S.O. Rogachev¹, A.Ya. Stomakhin¹, S.A. Nikulin¹, M.V. Kadach², V.M. Khatkevich¹

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

²Central Institute of Aviation Motors (CIAM), Moscow, Russia

Abstract. Alloying of corrosion-resistant austenitic steels with nitrogen is widely used in production to stabilize austenite and to improve the strength and other properties of the metal. The possibility of alloying titanium-containing steels with nitrogen by introducing nitrogen into the melt is not possible, as it causes formation of the coarse defects in steel during casting and solidification of the metal (twisting of the peel, large nitride inclusions, accumulations of nitrides, etc.). The method of high-temperature gas nitriding can be alternative to liquid-phase nitriding for alloying austenitic titanium-containing chromium-nickel steels with nitrogen in order to increase their strength properties. In this work, we investigated the possibility of increasing the strength characteristics of thin-sheet austenitic corrosion-resistant Cr-Ni-Ti (Kh18N12T type) steel, containing 1.5 % and 3 % of titanium, through the use of solid-phase high-temperature nitriding. The nitriding was carried out at a temperature of 1000-1100 °C in an atmosphere of pure nitrogen for 5 or 8 hours. The average mass fraction of nitrogen in the samples after nitriding for 5 hours was 0.6 % and 0.7 % for the steels with 1.5 and 3 % of titanium, respectively, and after nitriding

for 8 hours -0.8% and 0.9%. It was shown that high-temperature nitriding followed by annealing provides a significant (by 2-3 times) increase in the metal strength characteristics compared with the state before nitriding, but reduces the ductility. Ductility of the steel is restored during final processing. For Kh18N12T type steel with 1.5% of titanium, an increase in the yield strength is obtained – by 3.3 times (from 180 to 600 MPa), strength – by 1.8 times (from 540 to 970 MPa), with a relative elongation of 28%. An additional increase in strength properties was not found for the steel with 3% titanium. The obtained results show the possibility of obtaining thin-sheet titanium-containing high-nitrogen steel (or products from it, for example, thin-walled pipes) by applying solid-phase high-temperature nitriding.

Keywords: high-temperature solid-phase nitriding, austenitic Cr-Ni-Ti steel, rolling, mechanical properties, microstructure, phase transformations, nitrides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-366-373

REFERENCES

 Gavrilyuk V.G. Fizicheskie osnovy azotistykh stalei. Perspektivnye materialy. T. II: Konstruktsionnye materialy i metody upravleniya ikh kachestvom [Physical basis of nitrogen steels. Prospective materials. Vol. II: Construction materials and methods of quality management]. Tol'yatti: TGU, Moscow: MISiS, 2007, pp. 5–74. (In Russ.).

- Svyazhin A.G., Prokoshkina V.G., Kosyrev K.L. Effect of nitrogen on structure properties of thermomechanically strengthened steels. In: Proc. 10th Int. Conf. High Nitrogen Steels HNS 2009 (Moscow, Russia, July 6-8, 2009). Moscow: MISIS, 2009, pp. 77–82.
- **3.** Speidel M.O. New nitrogen-bearing austenitic stainless steels with high strength and ductility. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 11-12, pp. 489–493.
- Berezovskaya V.V., Bobrova V.E., Melnik V.P., Kostina M.V., Blinov E.V., Bannykh I.O. Corrosion properties of austenitic Cr-Mn-Ni-N steels with various manganese concentrations. *Russian metallurgy (Metally)*. 2008, no. 1, pp. 29–33.
- Rashev Ts.V. Vysokoazotistye stali. Metallurgiya pod davleniem [High nitrogen steel. Pressure metallurgy]. Sofiya: Izdatel'stvo Bolgarskoi akademii nauk "Prof. Marin Drinov", 1995, 218 p. (In Russ.).
- Povolotskii D.Ya., Gudim Yu.A. Proizvodstvo nerzhaveyushchei stali [Stainless steel production]. Chelyabinsk: Izdatel'stvo YuUrGU, 1998, 236 p. (In Russ.)
- Borodulin G.M., Moshkevich E.I. Nerzhaveyushchaya stal' [Stainless steel]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 320 p. (In Russ.)
- Yoo D.K., Lee H.J., Kang C.Y., Kim K.H., Kim Y.H., Sung J.H. A study on nitrogen permeation and tempering heat treatment of AISI type 409L ferritic stainless steel. *Solid State Phenomena*. 2006, vol. 118, pp. 149–154.
- Nikulin S.A., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Rozhnov A.B. Hardening of ferritic corrosion-resistant steel by the method of internal nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*. 2013, vol. 55, pp. 351–354.
- Khatkevich V.M., Nikulin S.A., Rozhnov A.B. Rogachev, S.O. Mechanical Properties and Fracture of Ferritic Corrosion-Resistant Steels After High-Temperature Nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015, vol. 57, no. 7-8, pp. 205–209.
- **11.** Petrova L.G. Hardening of austenitic steels and alloys due to the formation of a solid solution at nitriding. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2007, no. 4, pp. 9–17. (In Russ.)
- Sung J.H., Kong J.H., Yoo D.K., On H.Y., Lee D.J., Lee H.W. Phase changes of the AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 489, pp. 38–43.
- **13.** Peng D.Q., Kim T.H., Chung J.H., Park J.K. Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding. *Applied Surface Science*. 2010, vol. 256, pp. 7522–7529.
- Petrova L.G. Internal nitriding of high-temperature steels and alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 2001, vol. 43, no. 1-2, pp. 11–17.

- **15.** Belomyttsev M.Yu. A study of processes of phase formation and hardening in molybdenum alloys after internal nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018, vol. 60, no. 3-4, pp. 243–252.
- Garzón C.M., Tschiptschin A.P. EBSD texture analysis of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel. *Materials Science* and Engineering A. 2006, vol. 441, pp. 230–238.
- 17. Lakhtin Yu.M. High-temperature nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*. 1991, vol. 33, pp. 124–130.
- Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Kadach M.V., Lysenkova E.V., Stomakhin A.Ya. The use of high-temperature nitriding to increase strength of sheet titanium-containing Kh18N12AT type steel. *Defor*matsiya i razrushenie materialov. 2017, no. 6, pp. 34–38. (In Russ.).
- 19. Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Kadach M.V., Lysenkova E.V., Stomakhin A.Ya. Possibility of obtaining titanium-containing highnitrogen Kh18N12AT type steel using high-temperature nitriding sheet. In: *Fazovye prevrashcheniya i prochnost' kristallov: sb. tezisov IX Mezhdunarodnoi konferentsii* [Phase transformations and strength of crystals: Abstracts of IX Int. Conf.]. Chernogolovka, 2016, p. 112. (In Russ.).
- Winiowski A. Impact of conditions and parameters of brazing of stainless steel and titanium on mechanical and structural properties of joints. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2007, vol. 52, pp. 593–608.
- **21.** Okamoto M., Tanaka R., Naito T., Fujimoto R. On the manufacture of high-chromium steels in high-pressure nitrogen atmosphere and heat resisting properties of 316L-type steels. *Tetsu-to-Hagane Overseas*. 1962, vol. 2, no. 1, pp. 25–36.
- *Acknowledgements*. TEM studies were carried out using the equipment of the CCP "Materials Science and Metallurgy" of NUST "MISiS". The authors are grateful to M.V. Morozov for his help in obtaining the research results.

Information about the authors:

S.O. Rogachev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallography and Physics of Strength" (csaap@mail.ru) **A. Ya. Stomakhin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection **S.A. Nikulin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Metallo-

graphy and Physics of Strength"

M.V. Kadach, Engineer

V.M. Khatkevich, Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher

Received January 28, 2019 Revised April 15, 2019 Accepted April 23, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 374 – 380. © 2019. Шипельников А.А., Роготовский А.Н., Бобылева Н.А., Скаков С.В.

УДК 669.189

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДВИЖЕНИЯ РАСПЛАВА В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ И КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ МНЛЗ*

Шипельников А.А., к.т.н., доцент кафедры «Металлургические технологии» Роготовский А.Н., к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Металлургические технологии» Бобылева Н.А., учебный мастер кафедры «Металлургические технологии» Скаков С.В., старший преподаватель кафедры «Металлургические технологии»

Липецкий государственный технический университет (398600, Россия, Липецк, ул. Московская, 30)

Аннотация. На сегодняшний день системы инженерного анализа процессов благодаря высокой точности расчетов и степени сходимости их результатов с достигаемыми на производственной практике показателями все более широко применяются для исследования непрерывной разливки стали. Такие мощные системы, как ANSYS и ProCast, позволяют успешно решать различные гидро-, газодинамические и тепловые задачи, параллельное протекание которых составляет сущность большинства металлургических процессов. Авторским коллективом кафедры металлургических технологий Липецкого государственного технического университета был выполнен ряд компьютерных экспериментов по моделированию процессов, протекающих в промежуточном ковше и кристаллизаторе слябовой МНЛЗ. Исследованы возможности дальнейшего совершенствования конструкции модификаторов потока (перегородки, турбостопы, пороги) и режима продувки аргоном на параметры движения потоков расплава в рабочем пространстве 50-т промежуточного ковша. Изучено влияние конфигурации донной части погружных стаканов на движение расплава в кристаллизаторе при детерминированном динамическом режиме работы слябовой МНЛЗ. Результатом расчетов явились поля скоростей потоков и температуры расплава по объему промежуточного ковша и кристаллизатора, а также температурные поля в футеровке ковша. Получены выражения, описывающие изменение средней скорости первичного потока, формирующегося на выходе из отверстия погружного стакана в кристаллизаторе. Предварительно полученные результаты позволяют более полно оценить изменения скорости и направления движения потоков расплава, формирования объемов с различной температурой расплава при использовании в промежуточном ковше модификаторов потоков, в том числе при использовании приема «аргоновой завесы» в разливочной камере. Также получены данные по движению потоков расплава и смещению «пятен» размыва твердой «корочки» сляба, наличию градиентных температурных зон в различных областях пространства кристаллизатора, которые могут быть полезны инженерам-практикам, занимающимся выбором погружных стаканов для конкретных условий разливки стали на МНЛЗ. Эффективное управление движением потоков расплава в промежуточном ковше и кристаллизаторе МНЛЗ позволяет существенно повысить качество слябов и проката. Происходит снижение отсортировки металла по дефектам сталеплавильного происхождения, связанным с наличием шлака, неметаллических включений и трещин, образующихся из-за недостаточной толщины «корочки» заготовки на выходе из кристаллизатора.

Ключевые слова: непрерывная разливка стали, САЕ-системы, моделирование, промежуточный ковш, кристаллизатор, погружной стакан, модификаторы потока, гидродинамика потоков, расплав, МНЛЗ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-374-380

Сегодня в мировой инженерной практике в области металлургических технологий существуют две мощные CAE-системы инженерного анализа процессов – ANSYS и ProCast, принцип работы решателя которых основан на применении метода конечных элементов. При этом исходную 3D-модель объекта моделирования (сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, отливка, кристаллизатор МНЛЗ и др.) строят в среде CADсистемы (AutoCAD, Компас 3D и др.). Область применения данных компьютерных систем в сталеплавильном производстве пока ограничивается тремя факторами:

 – сложность представления начальных и граничных условий для конкретного вида металлургического агрегата или элемента конструкции, с которым контактирует металлическая, шлаковая или газовая фаза; – ограниченность базы данных, в том числе отсутствие полноценной русифицированной версии интерфейса программных комплексов;

– отсутствие или весьма высокая стоимость мощных инженерных станций, позволяющих выполнять расчет достаточно быстро и с достаточно высокой степенью сходимости получаемых решений на каждом последующем шаге итераций, ракурсе сравнения расчетных и реально наблюдаемых значений параметров процессов.

Последнее хотя и проистекает из проблемы точности построения сеточной модели объекта, но также косвенно связано с точностью задания условий расчета, соответствующих реалиям производственной практики [1 – 5]. Тем не менее, сегодня в русскоязычном секторе интернет-источников появляются первые зарубежные публикации об успешном применении, в частности

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-48-480203р_а.

ANSYS, для анализа и последующего совершенствования режима непрерывной разливки стали [6 – 14].

Авторским коллективом кафедры металлургических технологий Липецкого государственного технического университета был выполнен ряд компьютерных экспериментов по моделированию процессов, протекающих в промежуточном ковше и кристаллизаторе слябовой МНЛЗ. Исследования направлены на изучение возможности дальнейшего совершенствования конструкции модификаторов потока (перегородки, турбостопы, пороги) и влияния продувки аргоном на параметры движения потоков расплава в рабочем пространстве 50-т промежуточного ковша, а также влияния конфигурации донной части погружных стаканов на движение расплава в кристаллизаторе слябовой МНЛЗ. Во многом идентичная реальному промежуточному ковшу МНЛЗ (промежуточные ковши и кристаллизаторы УНРС-4, 6 ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»), 3D-модель сборки, построенная в САD-системе «Компас 3D V14», состояла из футеровки промежуточного ковша, защитной трубы диаметром 95 мм, перегородок и турбостопов различной конструкции, порогов и объема расплава. 3D-модель сборки кристаллизатора состояла из собственно модели кристаллизатора высотой 900 мм, моделей погружных стаканов с различной геометрией донной части и объема расплава при вертикальном участке примыкающей к кристаллизатору зоны вторичного охлаждения (ЗВО) в 1800 – 2000 мм.

Моделирование проводилось в лицензионных программах ProCast 2013.5 и ANSYS (расчет продувки расплава аргоном). В качестве аппаратного обеспечения моделирования использовалась инженерная станция на базе IntelCore i7, 3600 Гц, ОЗУ 64 Гб, HDD 1 Тб. Авторами была выбрана из базы данных сталь AISI1008, как наиболее подходящая для описания свойств группы низкоуглеродистых конструкционных марок сталей. Температура расплава на входе в защитную тубу принималась равной 1550 °С, начальная скорость выбиралась из условия обеспечения скорости разливки 1,1 м/мин на двухручьевой МНЛЗ при сечении сляба 1320×250 мм. Теплоизолирующий эффект шлака был учтен путем



Рис. 1. Поле скоростей потоков металла в объеме промежуточного ковша

Fig. 1. Velocity field of liquid steel in tundish

уменьшения коэффициента теплоотдачи между жидкой сталью и воздухом. За критерий достижения сходимости решений принималось примерное постоянство температуры и скорости с отличием не более, чем на 1 % от среднего значения величины в каждой точке расчетной области модели на каждой последующей итерации. Результатом расчетов явились поля скоростей потоков и температуры расплава по объему промежуточного ковша, а также температурные поля в футеровке ковша (рис. 1, 2).

На рис. 3 представлено сопоставление расчетного поля температуры и скорости потоков расплава в прямоугольном промежуточном ковше с одной полнопрофильной перегородкой при совместном решении тепло-



Рис. 2. Температурное поле футеровки промежуточного ковша

Fig. 2. Temperature field of tundish refractory lining

Temperature, °C







Рис. 3. Сопоставление поля температуры (*a*) и поля скоростей (*б*) потоков в подшлаковой зоне 50-т промежуточного ковша с одной полнопрофильной перегородкой

Fig. 3. Comparison of the temperature field (*a*) and velocity field (δ) in the under-slag zone of 50-ton tundish with one full-profile baffle



Рис. 4. Скорости потоков в промежуточном ковше (сечение) при продувке аргоном

Fig. 4. Flows velocities in the tundish (intersection) at argon blowing

вой и гидродинамической задачи в детерминированном динамическом режиме (ДДР) работы МНЛЗ [15].

На рис. 4 представлено векторное поле скоростей потоков расплава при использовании донных продувочных устройств в разливочных камерах для подачи аргона в так называемом «пузырьковом» режиме. Основной задачей было перенаправить движение шлаковых включений из вторичных потоков расплава к границе раздела «расплав – шлаковое покрытие» на поверхности промежуточного ковша. Несмотря на множество литературных данных по параметрам обработки расплава в промежуточном ковше аргоном, фундаментальной проблемой, реально сдерживающей применение продувки, является малая прогнозируемость всплытия и удаления включений при варьировании конфигурации продувочных пробок и расхода аргона [16 – 18].

Предварительно полученные результаты позволяют более полно оценить изменения скорости и направления движения потоков расплава, формирования объемов с различной температурой при использовании в рабочем пространстве промежуточного ковша различных модификаторов потоков, в том числе при использовании приема «аргоновой завесы» в разливочной камере.

При анализе процесса заполнения расплавом кристаллизатора гидродинамическая задача заключается в расчете поля скоростей (рис. 5) и траекторий движения формируемых микропотоков расплава и шлаковых частиц. Тепловая задача заключается в расчете поля нарастания твердой корочки вплоть до окончания участка ЗВО МНЛЗ, что ограничивается только аппаратными возможностями и временными факторами проведения моделирования [15, 19]. В процессе применения РгоСаst для анализа непрерывной разливки стали выявились два ограничения: – отсутствие отечественного (русскоязычного) опыта применения комплекса для решения одновременно двух задач – гидродинамической и тепловой (фактор solid), соответственно получаемые промежуточные результаты расчетов практически не с чем сравнивать, перед тем как принять решение об опытно-промышленном испытании прототипов новых конструкций стаканов, оснасток и др.;

 ограниченность публичной информации о величине основных тепловых и рабочих параметров непрерыв-



Рис. 5. Поле распределения скоростей потока вдоль широкой грани слитка:

а – при конструкции типа «ловушка»; б – при конструкции типа «рассекатель потока». Глубина погружения 250 мм, прямоугольные отверстия 70×40 мм под углом 25°, внутренний диаметр 74 мм

Fig. 5. Field of velocities extension along the wide face of the slab: a – with "flow divider" type, δ – with "trap" type. Depth

of immersion -250 mm, rectangular holes 70×40 mm at angle of 25° , internal diameter -74 mm ной разливки стали на действующих УНРС: температура воздуха над поверхностью шлака в кристаллизаторе, фактическая толщина и степень черноты шлака, коэффициент теплоотвода с поверхности «корочки», величина воздушного зазора по высоте кристаллизатора и др.

Последнее подталкивает исследователей увязывать результаты промежуточных расчетов с точно фиксируемыми АСУ ТП НРС параметрами, например прогнозом толщины «корочки» на выходе из кристаллизатора, состоянием температурного поля по развертке поверхности кристаллизатора, показаниями датчиков температуры, начиная с датчика № «0» и т.п. [15, 20 – 25]. По результатам расчетов можно предположить, что при использовании «ловушки» и прочих равных условиях для кристаллизатора 250×1100×1400 мм, «пятно» размыва твердой «корочки» слитка находится на уровне около 350 мм по высоте от мениска расплава или 39 % от общей высоты кристаллизатора. В то же время при использовании «рассекателя» место удара струи о стенку смещается в нижнюю часть кристаллизатора – около 440 мм или 49 %. Иными словами, размыв еще весьма тонкой «корочки» сляба может происходить в зоне большей толщины твердой фазы, что должно снизить количество поверхностных трещин заготовки.

Получены уравнения зависимости средней скорости главного потока расплава, который формируется на выходе из отверстия стакана, частично ударяется об узкую грань кристаллизатора в зоне «корочки», формируя два главных потока: восходящий, закручивающийся в районе мениска – «зеркала» и нисходящий, который подвергается дальнейшей диссипации в вертикальной плоскости (рис. 6).

При учете вертикальной части ЗВО МНЛЗ необходимо учитывать влияние типа стакана на характер гидродинамики формируемых потоков на расстояниях до 1500 – 1800 мм от «зеркала» металла. Далее эффект влияния типа конфигурации как бы рассеивается и на-



Рис. 6. Графики изменения средней скорости формируемого потока расплава вдоль широкой грани сляба от центра стакана: 1 – ловушка; 2 – рассекатель



чинает преобладать фактор типоразмера слитка и толщины сформированной корочки при заданной скорости разливки [19 – 21].

Ниже представлена система регрессионных уравнений, описывающих изменение средней скорости первичного потока по двум координатам (x – координата вдоль широкой грани от центра стакана, z – по высоте кристаллизатора от «зеркала» расплава), которая получена путем статистической обработки данных более 30 маркеров для каждого типа стакана:

– для варианта с ловушкой:

$$v_{\rm cn} = 89,44 - 0,15x, R^2 = 0,9526,$$
 (1)

$$v_{\rm cp} = 162,94 - 0,48z, R^2 = 0,9526;$$
 (2)

- для варианта с рассекателем потока:

$$v_{\rm cp} = 82,90 - 0,15x, R^2 = 0,9605,$$
 (3)

$$v_{\rm cp} = 127, 14 - 0, 31z, R^2 = 0,9603.$$
 (4)

Полученные уравнения, в том числе и зависимости, представленные на рис. 6, хорошо согласуются с некоторыми ранее полученными выражениями для условий ДДР [10, 16]. Гипотеза линейной регрессии между скоростью потока и координатой точки-маркера может быть обоснована как частное следствие из известного уравнения Ньютона вязкого течения жидкости. При этом существует допущение, что члены уравнений, стоящие перед предикторами-координатами z и x, являются стохастическими выражениями отношения возникающей силы трения направленного потока о слои относительно малоподвижной массы расплава в периферийных зонах верхней части кристаллизатора к произведению вязкости расплава на площадь поверхности их соприкосновения. Полученные уравнения парной линейной регрессии (1) – (4) в рамках проведенных экспериментов следует воспринимать как стохастическую модель влияния координаты точек-маркеров на снижение скорости движения первичных потоков, организованных выходными отверстиями погружного стакана. Уравнения позволяют с высокой степенью достоверной аппроксимации (R² более 0,90 при р менее 0,05) рассчитывать скорость подымающегося потока на заданном удалении от центрального канала стакана, вплоть до зоны «зеркала металла» в кристаллизаторе. Подобная форма уравнений также обоснована количеством произведенных независимых экспериментов (п равно 30).

Как известно, роль сформированных в верхней части кристаллизатора вторичных потоков расплава состоит в основном в перемешивании металла и выравнивании температурного поля в наиболее холодной зоне – середине половины широкой грани кристаллизатора от центральной части стакана.

Выводы. В зарубежных публикациях, посвященных исследованию проблематики совершенствования технологии непрерывной разливки, имеются сообщения о высокой степени сходимости результатов численного моделирования с наблюдаемыми изменениями качества слябов. В первую очередь, это касается критериев сталеплавильных дефектов, связанных с наличием шлаковых или неметаллических включений. К перспективным направлениям развития внедрения САЕ-систем в инженерную практику технологов сталеплавильного производства можно отнести следующее:

 – расчет тепловой и гидродинамической задачи и оптимизация конструкции промежуточных ковшей МНЛЗ, в том числе при варьировании толщины и состава футеровки, конфигурации и количества перегородок, строения разливочных камер, «турбостопов» и различных режимов донной продувки аргоном;

 – расчет и оптимизация конфигурации погружных стаканов кристаллизаторов, в том числе при учете конструкции стакана-дозатора промежуточного ковша и толщины твердой «корочки» заготовки на выходе из кристаллизатора;

 – расчет и оптимизация конструкции внутреннего пространства сталеразливочных ковшей при варьировании толщины и состава футеровки, количества и расположения донных продувочных блоков для подачи аргона и азота.

К перспективным направлениям также следует отнести возможное решение полной задачи истечения расплава из защитной трубы сталеразливочного ковша на стенде с учетом конфигурации внутреннего пространства промежуточного ковша, стакана-дозатора и погружного стакана, кристаллизатора и начала зоны вторичного охлаждения протяженностью до 2000 мм. Это актуально для условий разливки группы марок низкоуглеродистой и низколегированной стали на подавляющем большинстве слябовых МНЛЗ вертикального и криволинейного типа, работающих на металлургических комбинатах России.

Полученные выражения для оценки изменения скорости движения потоков, данные по смещению «пятен» размыва «корочки» и наличию градиентных температурных зон в различных зонах пространства кристаллизатора могут быть полезны инженерам-практикам, занимающимся выбором погружных стаканов для конкретных условий производства и типов МНЛЗ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Смирнов А.Н., Кравченко А.В., Верзилов А.П. Совершенствование методов моделирования и оптимизация параметров систем дозирования стали в кристаллизаторе слябовой МНЛЗ // Науч. тр. Донецкого национального технического университета. Серия металлургия. 2011. Вып. 13 (194). С. 40 – 47.
- Tathagata Bhattacharya, Andrew J. Brown, Christopher M. Muller etc. Development of next-generation impact pads for producing ultraclean steel using mathematical models and plant trials // AISTech 2016 Proceedings. P. 1547 – 1572.

- Украинская ассоциация сталеплавильщиков. [Электронный реcypc]. URL: http://uas.su/books/mnlz/mnlz.php (дата обращения: 30.10.2015 г.)
- Винс О., Мосснер В., Раффершайд М. и др. Повышение качества разливки путем использования оптимизированного погружного стакана // Черные металлы. 2012. № 8. С. 44 50.
- Смирнов А.Н., Кравченко А.В., Верзилов А.П. и др. Моделирование процессов поведения жидкой стали в кристаллизаторе слябовой МНЛЗ // Процессы литья. 2010. № 5. С. 40 – 47
- Solhed H., Jonsson L., Jönsson P. Modelling of the steel/slag interface in a continuous casting tundish // Steel Research International. 2008. Vol. 79. No. 5. P. 348 – 357.
- Zhanga T., Luoa Z.G., Liub C.L. etc. A mathematical model considering the interaction of bubbles in continuous casting mold of steel // Powder Technology. 2015. Vol. 273. P. 154 – 164.
- Liua Z.Q., Qia F.S., Lia B.K., Cheungb S.C.P. Modeling of bubble behaviors and size distribution in a slab continuous casting mold // International Journal of Multiphase Flow. 2016. Vol. 79. P. 190 – 201.
- Ramirez Lopez P. E., Pooria Nazem Jalali, Björkvall J. etc. Recent developments of a numerical model for continuous casting of steel: model theory, setup and comparison to physical modelling with liquid metal // ISIJ International. 2014. Vol. 54. No. 2. P. 342 – 350.
- Sen A., Prasad B., Sahu J.K., Tiwari J.N. Designing of sub-entry nozzle for casting defect-free steel // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2015. No. 75. P. 1 – 6.
- Bielnicki M., Jowsa J., Cwudzinski A. Multiphase numerical model of molten steel and slag behavior in the continuous casting mould // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. Vol. 60. No. 1. P. 257 – 262.
- Wu D.F., Cheng S.S. Effect of SEN design on surface fluctuation and solidifying shell in slab mold and its optimization // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2008. Vol. 21, No.10. P. 341 – 350.
- Zhang L., Yang S., Cai K. etc. Investigation of fluid flow and steel cleanliness in the continuous casting strand // Metallurgical and Materials Transactions B. 2007. Vol. 38b. P. 63 – 68.
- Meijie Z., Huazhi G., Ao H. etc. Numerical simulation and industrial practice of inclusion removal from molten steel by gas bottomblowing in continuous casting tundish // Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy. 2011. Vol. 47. No. 2. P. 137 – 147.
- 15. Шипельников А.А., Роготовский А.Н., Бобылева Н.А., Скаков С.В. Моделирование истечения расплава из погружных стаканов с учетом различной конфигурации донной части и вертикального участка МНЛЗ // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 7. С. 3 – 7.
- 16. Arcos-Gutierrez H., Barreto J. de J., Garcia-Hernandez S. etc. Mathematical analysis of inclusion removal from liquid steel by gas bubbling in a casting tundish // Journal of Applied Mathematics. 2012. Vol. 2012. P. 1 – 16.
- 17. Глебов В.П., Кононыхин Г.Н. Опробование погружаемых стаканов опытной конструкции на МНЛЗ в ОАО «НЛМК» // Современная металлургия начала нового тысячелетия: Сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф. 17 – 21 декабря 2014 г. Часть 1. Липецк: Изд-во ЛГТУ, 2014. С. 143 – 146.
- 18. Смирнов А.Н., Ефимова В.Г., Кравченко А.В. Исследование условий всплытия неметаллических включений при продувке аргоном жидкой ванны промежуточного ковша МНЛЗ. Сообщение 2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 1. С. 19 – 25.
- 19. Шипельников А.А., Роготовский А.Н., Бобылева Н.А. и др. Исследование и моделирование процесса непрерывной разливки стали с помощью современных САЕ-i-САD-систем // Вестник Липецкого государственного технического университета. 2016. № 1. С. 38 – 45.
- 20. Бобылева Н.А., Шипельников А.А., Роготовский А.Н. и др. Влияние конструкции погружного стакана на истечение расплава в процессе непрерывной разливки стали // Современная металлургия нового тысячелетия: Сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф. 8 – 11 декабря 2015 г. Часть 2. Липецк: Издво ЛГТУ, 2015. С. 208 – 215.

- Роготовский А.Н., Володин И.М., Шипельников А.А. и др. Исследование взаимосвязи температуры со скоростью движения расплава на различных сечениях погружных стаканов в слябовом кристаллизаторе // Заготовительные производства в машиностроении. 2016. № 10. С. 3 – 7.
- **22.** Yokoya S., Takagi S., Ootani S., etc. Swirling flow effect in submerged entry nozzle on bulk flow in high throughput slab continuous casting mold // The Iron and Steel Institute of Japan International. 2001. Vol. 4. No. 10. P. 1208 1214.
- Jowsa J. Bielnicki M., Cwudziński A. Numerical modelling of metal/flux interface in a continuous casting mould // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. Vol. 60. No. 4. P. 2905 – 2912.
- 24. Гущин В.Н., Ульянов В.А. Исследование влияния внешних воздействий на развитие двухфазной зоны стальных заготовок // Тр. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2014. № 1(103). С. 200 204.
- 25. Бажуков Д.О., Тутарова В.Д., Сафонов Д.С. Математическое моделирование теплового состояния непрерывнолитой слябовой заготовки с учетом конструкционных особенностей МНЛЗ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 1. С. 3 – 5.

Поступила в редакцию 14 июня 2017 г. После доработки 27 марта 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 374–380.

CURRENT PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF COMPUTER SIMULATION OF CONTINUOUS STEEL CASTING

A.A. Shipel'nikov, A.N. Rogotovskii, N.A. Bobyleva, S.V. Skakov

Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia

- Abstract. Nowadays we can see increase in using of engineering analysis systems in the field of continuous steel casting simulation due to their high accuracy and convergence with industrial experiments results. Such powerful systems as «ANSYS» and «ProCast» allows solving gas-, hydrodynamic and thermal problems, the parallel interaction of which constitutes the essence of most metallurgical processes. Group of authors from the LSTU Chair "Metallurgical technology" have successfully carried out computer experiments in tundish and continuous casting mold processes simulation. The experiments were aimed at first, on studying of further improving in liquid steel flow modifiers (partitions, turbo-stops, thresholds) design, at second, on influence of argon blowing regime on liquid steel flow parameters in the 50-ton tundish workspace, and, at third, on influence of submerged nozzles design on the liquid steel flow in crystallizer, assuming deterministicdynamic operation mode. The results of calculations are velocity fields of liquid steel flow and flow temperatures fields in tundish and crystallizer, as well as temperature fields in the tundish refractory lining. An equation of primary flow average velocity change on exit from submerged nozzle was also formulated. These preliminary results allow us to assess the velocity changes and direction of the melt flow and formation of volumes with different melt temperatures when using flow modifiers in the ladle, including using of "argon curtain" in the casting chamber. Obtained data on melt flow motion and on location of erosion spots in crystallizing «crust», also on the presence of temperature gradient zones in various regions of crystallizer workspace may be useful to practice engineers engaged in choice of crystallizer submerged nozzle design. Effective control of melt flow in tundish and in crystallizer allows significant improvements in continuous cast slabs and rolled products quality in context of reducing metal products rejection due to defects associated with slag or nonmetallic inclusions presence and due to cracks formed as the result of insufficient thickness of crystallized «crust».
- *Keywords*: continuous casting, CAE-system, modeling, tundish, continues cast mold, submerged nozzle, flow modifier, liquid metal flows, melt, CCM.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-374-380

REFERENCES

1. Smirnov A.N., Kravchenko A.V., Verzilov A.P. Improvement of modeling methods and optimization of the parameters of steel dosage systems in slab caster mold. *Nauchnye trudy Donetskogo* Natsional'nogo Tekhnicheskogo Universiteta, seriya metallurgiya. 2011, Issue 13 (194), pp. 40–47. (In Russ).

- Tathagata Bhattacharya, Andrew J. Brown, Christopher M. Muller et al. Development of next-generation impact pads for producing ultraclean steel using mathematical models and plant trials. *AISTech* 2016 Proceedings, pp. 1547–1572.
- **3.** Ukrainskaya Assotsiatsiya Staleplavil'shchikov [Ukrainan Steelmakers Association]. Available at: http://uas.su/books/mnlz/mnlz. php (Accessed: 30.10.2015 г.).
- 4. Wiens O., Mossner V., Raffershaid M etc. Improving casting quality by using an optimized immersion nozzle. *Chernye metally*, 2012, no. 8, pp. 44–50. (In Russ).
- Smirnov A.N., Kravchenko A.V., Verzilov A.P. etc. Modeling of the behavior of molten steel in slab caster mold. *Protsessy lit ya*. 2010, no. 5, pp. 40–47. (In Russ).
- Solhed H., Jonsson L., Jönsson P. Modeling of the steel/slag interface in a continuous casting tundish. *Steel Research International*. 2008, vol. 79, no. 5, pp. 348–357.
- Zhanga T., Luoa Z.G., Liub C.L., Zhoua H., Zou Z.S. A mathematical model considering the interaction of bubbles in continuous casting mold of steel. *Powder Technology*. 2015, vol. 273, pp.154–164.
- Liua Z.Q., Qia F.S., Lia B.K., Cheungb S.C.P. Modeling of bubble behaviors and size distribution in a slab continuous casting mold. *International Journal of Multiphase Flow.* 2016, vol. 79, pp. 190–201.
- Ramirez Lopez P. E., Pooria Nazem Jalali, Björkvall J., Sjöström U., Nilsson Ch. Recent developments of a numerical model for continuous casting of steel: model theory, setup and comparison to physical modelling with liquid metal. *ISLJ International*. 2014, vol. 54, no. 2, pp. 342-350.
- Sen A., Prasad B., Sahu J.K., Tiwari J.N. Designing of sub-entry nozzle for casting defect-free steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015, vol. 75, no. 1, pp. 1–6.
- Bielnicki M., Jowsa J., Cwudzinski A. Multiphase numerical model of molten steel and slag behavior in the continuous casting mold. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015, vol. 60, no. 1, pp. 257–262.
- Wu D.F., Cheng S.S. Effect of SEN design on surface fluctuation and solidifying shell in slab mold and its optimization. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2008, vol. 21, no. 10, pp. 341–350.
- Zhang L., Yang S., Cai K., etc. Investigation of fluid flow and steel cleanliness in the continuous casting strand. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2007, vol. 38b, pp. 63–68.
- Meijie Z., Huazhi G., Ao H., Hongxi Z., Chengji D. Numerical simulation and industrial practice of inclusion removal from molten steel by gas bottomblowing in continuous casting tundish. *Journal* of *Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*. 2011, vol. 47, no. 2, pp. 137–147.
- Shipel'nikov A.A., Rogotovskii A.N., Bobyleva N.A., Skakov S.V. Computational modeling of melt outflow from submerged nozzles

assuming various configuration of nozzle bottom part and vertical section of CCM. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2016, no. 7, pp. 3–7. (In Russ).

- **16.** Arcos-Gutierrez H., Barreto J. de J., Garcia-Hernandez S., etc. Mathematical analysis of inclusion removal from liquid steel by gas bubbling in a casting tundish. *European Journal of Applied Mathematics*. 2012, vol. 2012, pp. 1–16.
- 17. Glebov V.P., Kononykhin G.N. Testing of submerged entry nozzle of experimental design on CCM at JSC "NLMK". In.: Sovremennaya metallurgiya nachala novogo tysyacheletiya. Sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii 17-21 dekabrya 2014 g. Chast' 1. Lipetsk [Modern metallurgy of the beginning of the new millennium. Proceedings of Int. Sci. Conf., December 17-21, 2014, Lipetsk]. Vol. 1. Lipetsk: izd. LSTU, 2014, pp. 143–146. (In Russ).
- Smirnov A.N., Efimova V.G., Kravchenko A.V. Study conditions of non-metallic inclusions flotation during argon injection of liquid bath in CCM tundish. Report 2. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 1, pp. 19–25.
- Shipel'nikov A.A., Rogotovskii A.N., Bobyleva N.A. etc. Research and simulation of continuous casting process using modern CAEi-CAD systems. *Vestnik Lipetskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2016, no. 1, pp. 38–45. (In Russ).
- 20. Bobyleva N.A., Shipel'nikov A.A., Rogotovskii A.N. etc. Influence of submerged nozzle design on melt outflow during steel continuous casting. In.: Sovremennaya metallurgiya novogo tysyacheletiya. Sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii 8-11 December 2015. Chast' 1. Lipetsk [Modern metallurgy of the new millennium. Proceedings of Int. Sci. Conf., December 8-11, 2015, Lipetsk]. Lipetsk: izd. LSTU, 2015, vol. 1, pp. 208–215. (In Russ).
- Rogotovskii A.N., Volodin I.M., Shipel'nikov A.A. etc. Study of the relation between temperature and melt flow velocity in various

sections of submerged nozzles in slab mold. Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii. 2016, no. 10, pp. 3–7. (In Russ).

- 22. Yokoya S., Takagi S., Ootani S., etc. Swirling flow effect in submerged entry nozzle on bulk flow in high throughput slab continuous casting mold. *The Iron and Steel Institute of Japan International.* 2001, vol. 4, no. 10, pp. 1208–1214.
- Jowsa J. Bielnicki M., Cwudziński A. Numerical modeling of metal/ flux interface in a continuous casting mold. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015, vol. 60, no. 4, pp. 2905–2912.
- 24. Gushchin V.N., Ul'yanov V.A. Effect of external influences on the development of two-phase zone of steel billets. *Trudy NGTU im. R.E. Alekseeva.* 2014, no. 1(103), pp. 200–204. (In Russ).
- Bazhukov D.O., Tutarova V.D., Safonov D.S. Slab continuously cast semis heat state mathematical modeling with account for continuous casting machine construction peculiarities. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 1, pp. 3–5. (In Russ).
- Funding. The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 17-48-480203r_a.

Information about the authors:

A.A. Shipel'nikov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Metallurgical Technology"

A.N. Rogotovskii, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair "Metallurgical Technology"

N.A. Bobyleva, Training Master of the Chair "Metallurgical Technology"

S.V. Skakov, Senior Lecturer of the Chair "Metallurgical Technology"

Received June 14, 2017 Revised March 27, 2019 Accepted April 3, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 381 – 386. © 2019. Муравьева И.В., Бебешко Г.И.

УДК 669.1:546.16:661.48

КОНТРОЛЬ ФТОРА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ТОПЛИВЕ

Муравьева И.В.¹, к.т.н., доцент кафедры сертификации и аналитического

контроля (iravm@bk.ru) **Бебешко Г.И.²,** д.т.н., главный научный сотрудник

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4) ² Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации

(119034, Россия, Москва, Пречистенская набережная, 15)

Аннотация. Металлургическое топливо, включающее разнообразные виды минерального топлива, такие как кокс, каменный и бурый уголь, торф, горючие сланцы и продукты их технологического передела, нуждается в экологическом контроле безопасности применения. При сжигании металлургического топлива в окружающую среду попадают вредные вещества (хлор, фтор, сера, мышьяк), что ухудшает экологическую обстановку. Технический регламент по безопасности угольной продукции содержит требования по ограничению содержания вредных примесей и их предельно допустимые концентрации. Вследствие широкой распространенности фтора в природных и техногенных объектах и высокой токсичности его соединений, особое внимание уделяется контролю содержания фтора при промышленном использовании металлургического топлива. Физические методы определения фтора в топливе, основанные на возбуждении различных спектров изучения, позволяют определять его без разложения непосредственно в исходном твердом материале. Однако они имеют ряд ограничений: чувствительность, точность определения, сложность аппаратурного оформления. В других методах, преимущественно ионохроматографических и ионометрических, пробы разлагают и определение содержания фтора выполняют в растворе. Для разложения обычно применяют высокотемпературные процессы: пирогидролиз, сжигание в атмосфере кислорода и калориметрической бомбе, а также щелочное сплавление. Целью данной работы является создание селективной методики ионометрического определения фтора с фторидселективным электродом. Объектами исследования были образцы углей: бурый, газовый, полукокс, коксик орешек. Предложено эффективное разложение проб путем двухступенчатого высокотемпературного сплавления с КNaCO,. Для перевода фтора в раствор в виде свободного фторид-иона выполняли гидролитическое соосаждение сопутствующих мешающих катионов с хлористым железом (II). Приведено описание процедуры анализа: разложение пробы и ионометрическое определение фтора. Выполнена оценка правильности и прецизионности разработанной методики методом варьирования навески. Найденные содержания фтора в исследованных образцах не превышали предельных значений, характерных для товарных образцов угольной продукции, что указывает на экологическую безопасность образцов при их последующем энергетическом применении. Разработанная методика перспективна для контроля примеси фтора в металлургическом топливе и отличается селективностью и простотой исполнения.

Ключевые слова: металлургическое топливо, фтор, методы определения, контроль безопасности углей, ионометрический метод.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-381-386

Металлургическое топливо используется для создания высокой температуры в печах, а также для непосредственного участия в химических процессах восстановления металлов. Сырьем для его получения является твердое минеральное топливо – каменный и бурый уголь, торф, горючие сланцы и продукты их технологического передела.

При сжигании твердого минерального топлива в окружающую среду попадают вредные вещества, такие как хлор, фтор, сера, мышьяк, что ухудшает экологическую обстановку. Технический регламент по безопасности угольной продукции включает требования по контролю содержания вредных примесей.

Фтор является сильно летучим и очень токсичным элементом, образует целый ряд соединений I – II класса опасности [1]. Он широко распространен в разнообразных природных и техногенных объектах, способен накапливаться в отходах и выбросах при сжигании и промышленном использовании металлургического топлива. Кроме того, присутствие фтора в углях осложняет процессы сжигания и переработки руды, приводит к коррозии керамических деталей оборудования.

Как сообщают в работе [2], в углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной, силикатной и органической. Достоверность определения общего содержания требует полноты разложения не только органической, но и минеральных форм фтора.

Физические методы определения фтора в твердом топливе, основанные на возбуждении различных спектров изучения, позволяют определять его без разложения непосредственно в исходном твердом материале, однако имеют ряд ограничений.

Будучи легким элементом, фтор характеризуется мягким рентгеновским излучением, которое сильно поглощается окружающей средой, поэтому рентгеноспектральные методы отличаются сравнительно высоким пределом обнаружения, более 100 мкг/г. Методы нейтронно-активационного анализа [3, 4] и протонно-индуцированной γ-спектрометрии [5] достаточно чувствительны, но требуют высоко гомогенной пробы и малых навесок, что существенно снижает представительность пробы. В работе [6] методом атомно-эмиссионного анализа в углях достигнут предел обнаружения фтора 3 – 6 мкг/г. При этом индуцирование излучения в твердых пробах осуществляли микроволнами гелиевой плазмы, обладающей большей мощностью, но требующей более сложного аппаратурного оформления, чем индуктивно-связанная плазма. В связи с тем, что потенциалы ионизации фторидов металлов высоки, применяют косвенные методы. Из образцов каменного угля генерировали в газовую фазу соединение AlF и измеряли его молекулярную абсорбцию атомно-абсорбционным методом в графитовой печи [7]. Предел обнаружения составил 0,17 мкг/г.

После перевода фтора из проб углей в раствор его определяли в основном ионохроматографическими и ионометрическими методами [8]. Из опубликованных методов в большинстве случаев для разложения проб применяли пирогидролиз, сжигание в атмосфере кислорода или щелочное сплавление.

В работах [9 – 13] пирогидролиз проводили в трубчатой электрической или индукционной печи при температуре 1100 – 1200 °С в присутствии катализаторов. Отечественный стандартный метод определения фтора в образцах твердого топлива, гармонизированный с международным стандартом, также включает пирогидролитическое разложение пробы [12].

Для разложения проб сжиганием использовали различные установки и устройства. В работе [14] разложение стандартных образцов угля выполняли в атмосфере кислорода по способу Шонигера в кварцевой колбе. Использовали сжигание образцов угля в потоке кислорода при температуре 1400 – 1500 °C в установке, включающей высокочастотную индукционную печь [15]. В работе [16] пробы сжигали в микроволновой печи при давлении кислорода 2 МПа (примерно 20 атм) и температуре 280 °C, что соответствовало температуре сгорания выше 1350 °C. При использовании для сжигания образцов калориметрической бомбы [17] результаты определения фтора оказывались заниженными [2].

Для разложения проб щелочным сплавлением [18, 19] использовали плавни Na_2CO_3 или смесь $Li_2CO_3 + Li_2B_4O_7 + ZnO$. Достоинствами этого способа разложения являются возможность определения из больших (2 – 3 г) навесок проб, что важно для представительности высоко неоднородных по составу образцов углей, а также доступность реализации способа в любой аналитической лаборатории.

Задачей настоящего исследования является разработка методики ионометрического определения фтора в металлургическом топливе с предварительным разложением проб щелочным сплавлением.

В работе использовали оборудование: иономер «Эксперт 001» фирмы «ЭКОНИКС» (Москва), фторид-

селективный электрод «Эком-F», стеклянный электрод для измерения pH ЭСЛ-43-07, электрод сравнения хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1.

Объектами исследования служили образцы топлива: бурый уголь, коксик орешек, газовый уголь и полукокс, предоставленные для исследования кафедрой «Физическая химия» НИТУ «МИСиС». Основные свойства и технический состав образцов приведены в работе [20]. Выбранные образцы характеризовали широкую область применяемых углей, в их составе присутствовал нелетучий углерод от 35 до 85 %, они имели невысокие значения зольности (10 – 13 %) и влаги (1 – 4 %), а также небольшие примеси серы (0,4 – 2 %).

Подготовку проб к анализу выполняли в соответствии с нормативным документом [13]. Размер частиц угля для испытаний не должен превышать 212 мкм, поэтому монолитные образцы углей измельчали на вибромельнице марки Herzog HSM 100 H (Германия) с механическим зажимом контейнера.

Контроль размера частиц проводили на лазерном анализаторе частиц Cilas 1090 (Франция), на котором результаты измерения выдаются в виде зависимости доли общего объема пробы, содержащегося в частицах, которые меньше конкретного размера. Например, установлено, что 90 % общего объема пробы газового угля и полукокса содержится в частицах, которые меньше 87 и 65 мкм соответственно, а 50 % – в частицах, которые меньше 22 и 20 мкм соответственно. Следовательно размеры измельченного газового угля и полукокса в основном составляли 22 – 87 и 20 – 65 мкм соответственно.

С целью оценки наличия мешающих компонентов предварительно определили фазовый состав минеральной части проб. Образцы прессовали в «таблетку» на гидравлическом прессе фирмы HERZOG при давлении 250 КН и проводили рентгеновские исследования на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600. Фазовый состав минеральной части образцов приведен ниже:

Образец	Минеральный состав
Бурый уголь	Кварц (SiO ₂), глины каолинитовой
	группы $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$
Коксик орешек	Кварц (SiO ₂), Al _{4,75} Si _{1,25} O _{9,63} , Fe
Газовый уголь	Кварц (SiO ₂), глины каолинитовой
	группы $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$
Полукокс	Кварц (SiO ₂), магнетит (Fe ₃ O ₄)

В качестве примера выполнено также определение элементного состава пробы газового угля методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на спектрометре «Гранд» производства фирмы «Оптоэлектроника» (Москва). Элементный состав пробы газового угля, % (по массе) приведен ниже:

Bi	Fe	Mg	Mn	Sn
$< 1 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,007	0,0001	0,0001
Pb	Cr	Ti	Sb	Al
$< 1 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,1	0,002	> 1
Zn	Si	Ni	Ca	Co
0,08	> 0,1	0,0008	0,05	< 0,001
As	Cu	Cd	Mo	V
< 0,0005	0,0006	0,0008	0,0006	0,0005

Результаты рентгенофазового и атомно-эмиссионного методов анализа свидетельствуют о присутствии в минеральной части углей мешающих компонентов (алюминий, железо, титан, кальций, кремний и др.) при выделении фтора в раствор в виде свободного фторидиона.

Для разложения пробы использовали двухступенчатое сплавление с карбонатом калия-натрия (KNaCO₃), который образует гомогенный, легко выщелачиваемый плав. Для этого на дно кварцевого тигля помещали 0,5 г KNaCO₃. Навеску топлива массой 1 г взвешивали и тщательно перемешивали с 2 г KNaCO₃. Полученную смесь переносили в кварцевый тигель и насыпали сверху еще 0,5 г KNaCO₃. Тигель с навеской помещали в холодную муфельную печь и поднимали температуру печи до (685 ± 25) °C в течение 40 мин. Эту температуру поддерживали в течение 2,5 ч. Далее поднимали температуру до (950 ± 25) °C и поддерживали ее в течение 20 мин.

Установлено, что после сжигания пробы при температуре (685 ± 25) °C образовывался рыхлый остаток черного цвета, а при последующем повышении температуры, при (950 ± 25) °C, получался стеклообразный однородный плав зеленовато-белого или желтовато-белого цвета. Найдено, что при анализе исследуемых проб после выдержки при (685 ± 25) °C содержание фтора составляло только порядка 30 % общего количества фтора в пробе. Это указывает на неполное вскрытие пробы, связанное с наличием в образцах углей минеральных форм фтора. Для вскрытия минеральных форм требуется более высокая температура, при которой и наблюдали образование однородного плава белого цвета с разными оттенками.

Фтор образует многочисленные и высокопрочные комплексные и трудно растворимые соединения со многими металлами (Al, Ti, Fe, Ca, Mg и др.), легко адсорбируется на осадках гидроксидов, поэтому для выделения его в виде свободного фторид-иона использовали эффективный способ гидролитического отделения фтора от сопутствующих элементов в присутствии хлорида железа (II).

После двухступенчатого сплавления выщелачивали плав горячей водой. К горячему раствору подливали при перемешивании раствор хлористого железа (II). Выпадал осадок темно-зеленого цвета, для его коагуляции раствор выдерживали в течение 30 мин на теплой плитке. Остывший раствор вместе с осадком переносили в мерную колбу на 100 см³. Отфильтровывали осадок и в фильтрате определяли фтор с фторидселективным электродом. Для учета содержания фтора в реактивах аналогичные операции проводили с холостыми пробами.

Потенциометрические измерения с ионоселективными электродами выполняют на фоне буферного раствора, регулирующего ионную силу (БРО-ИС). В настоящей работе использовали БРОИС, содержащий 0,84 моль/дм³ цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7$) и 0,0083 моль/дм³ этилендиаминтетраацетата натрия ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ – трилон Б). Аналогичные составы БРОИС применяли также в других работах [9, 12, 15, 19, 21]. При смешивании раствора, полученного после разложения пробы, с указанным буферным раствором в соотношении 1:1 получали среду с pH 6,2 – 6,5.

Для оценки правильности методики использовали метод варьирования навески. Результаты определений фтора в газовом угле и полукоксе представлены в табл. 1.

Как видно, расчетные значения коэффициента Стьюдента не превышают табличного значения $t_{\text{табл}} = 2,26$

Таблица 1

Оценка правильности результатов ионометрического определения фтора методом варьирования навески (*n* = 10; *P* = 0,95)

Table 1.	Estimation	of results	correctness	of ionometric	c fluorine	determination
	by the me	thod of say	mple weight	variation (n	= 10; P =	0.95)

Образец	Масса навески, г	Содержание фтора <i>x</i> _{ср} , % (по массе)	<i>S</i> _{<i>R</i>} *, % (по массе)	t _{эксп}
Газовый уголь	$1,\!0000\pm0,\!0005$	0,006	$\pm 0,001$	2.21
	$1,5000 \pm 0,0005$	0,007	$\pm 0,001$	2,21
Полукокс	$1,\!0000\pm0,\!0005$	0,006	$\pm 0,001$	2 21
	$1,5000 \pm 0,0005$	0,007	± 0,001	2,21
* 0		(CI(O))		

^{*} S_R – среднеквадратичное отклонение (СКО) воспроизводимости

(P = 0.95, n = 10). Это указывает на отсутствие значимой систематической погрешности определения при варьировании навески и подтверждает правильность методики.

Для образца газового угля в единичных (без параллельных определений) опытах варьировали более широко величину навески (от 0,500 до 1,300 г):

Масса навески, г	Массовая доля фтора, %
0,500	0,006
0,500	0,005
0,700	0,006
1,300	0,006

Отсюда следует, что при варьировании навески от 0,5 до 1,5 г среднее значение массового содержания фтора (0,006 %) сохраняется, что также свидетельствует о правильности методики.

В соответствии с ГОСТ 32982 предел повторяемости определения фтора при содержании <0,020 % в образцах металлургического твердого топлива составляет ±0,002 %. Как видно по данным табл. 1, установленные значения СКО воспроизводимости не превышают нормативного предела повторяемости, что указывает на прецизионность методики.

В табл. 2 представлены метрологические характеристики разработанной методики.

Как установлено в работе [2], обобщенные средние содержания фтора в бурых и каменных углях составляют (90 \pm 7) и (82 \pm 6) г/т или 0,009 и 0,008 % (по массе), а предельно допустимые значения массовой доли фтора для товарных образцов углей в соответствии с ГОСТ Р 54239 составляют от 20 до 500 мг/кг или 0,002 – 0,050 % (по массе). Найденные содержания фтора в исследуемых образцах находятся на уровне средних значений, указанных в работе [2], и не превышают нормируемых предельных значений по экологической безопасности для товарных образцов. Это подтверждает безопасность исследованных образцов по содержанию фтора для последующего их энергетического применения.

Выводы. Разработана селективная методика ионометрического определения фтора, которая позволяет контролировать безопасность металлургического топлива, характеризуется правильностью и прецизионностью (12–13 % (отн.)), а также отличается простотой реализации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 2. М.: Недра, 1994. С. 263 – 282.
- Юдович Я.И., Кетрис М.Л. Фтор в углях. Обзор // Биосфера. 2010. Т. 2. № 1. С. 59 – 72.
- Parry S.J., Benzing R., Bolstad K.L., Steinnes E. Epithermal/Fast Neutron Cyclic Activation Analysis for the determination of fluorine in environmental and industrial materials // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 244. P. 67 – 72.
- Havránek V., Kučera J., Řanda Z., Voseček V. Comparison of fluorine determination in biological and environmental samples by NAA, PAA and PIXE // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 259. No. 2. P. 325 – 329.
- Roelandts I., Robaye G., Habaru JMD., Weber G. Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton-induced gamma-ray emission spectrometry // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 439 – 449.
- Jankowski K., Jankowska A., Mrugalska M. Direct spectrometrie determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma // J. Anal. At. Spectrom. 2007. Vol. 22. No. 4. P. 386 – 391.
- De Moraes Flores Éder Lisandro, Smanioto Barin Juliano, De Moraes Flores Érico Marlon, Dressler Valderi Luiz. A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry // Spectrochim. acta. B. 2007. Vol. 62. No. 9. P. 918 – 923.
- Bebeshko G.I., Karpov Yu.A. Determination of fluorine in inorganic substances (Overview) // Inorganic materials. 2012. Vol. 48. No. 15. P. 1335 – 1340.
- Gao G.L., Yan B., Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method // Fuel. 1984. Vol. 63. P. 1552 – 1555.
- Rice T.D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement // Talanta. 1988. Vol. 35. No. 3. P. 173 – 178.
- Doolan K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals // Anal. chim. Acta. 1987. Vol. 202. P. 61 – 73.
- **12.** ГОСТ 32982-2014. Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора. М.: Стандартинформ, 2015.

Таблица 2

Метрологические характеристики ионометрического определения фтора (n = 10, P = 0.95)

	C	Значения характеристик, % (отн.)					
Образец	фтора, % (по массе)	Относительное стандартное отклонение повторяемости <i>S_r</i>	Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности S _I	$\pm \Delta^*$			
Газовый уголь	0,006	7,5	12	25			
Полукокс	0,007	7,5	13	26			
*		05.0/					

^{*}±∆ – границы, в которых с вероятностью 95 % находится относительная погрешность результатов измерений

- ГОСТ Р 54239-2010. Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов. – М.: Стандартинформ, 2011.
- 14. Wenhua Geng, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst // Fuel. 2007. Vol. 86. P. 715 – 721.
- Maurizio Bettinelli. Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode // Analyst. 1983. March. P. 404 – 407.
- Flores Erico M.M., Mesko Marcia F., Moras Diogo P. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique // Anal. Chem. 2008. Vol. 80. No. 6. P. 1865 – 1870.
- ГОСТ 33501-2015. Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода. М.: Стандартинформ, 2016.

- Josephus Thomas Jr., Harold J. Gluskoter. Determination of fluorine in coal with the fluoride ion-selective electrode // Anal. Chem. 1974. Vol. 46. No. 9. P. 1321 – 1323.
- Rosemary A. Wood, Leslie S. Dale, Kenneth W. Riley. A borate fusion method for the determination of fluorine in coal // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 1587 – 1590.
- 20. Муравьева И.В., Бебешко Г.И. Контроль содержания хлора в углях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 8. С. 23 – 26.
- Muravyeva I.V., Bebeshko G.I. Determination of fluorine in aluminum production waste // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1408 – 1411.

Поступила в редакцию14 декабря 2018 г. После доработки 21 января 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 381-386.

CONTROL OF FLUORINE IN METALLURGICAL FUEL

I.V. Murav'eva¹, G.I. Bebeshko²

¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

² Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Moscow, Russia

Abstract. Metallurgical fuel, including various types of mineral fuels: coke, hard coal, brown coal, peat, combustible shales and products of their technological conversion - needs environmental control of their use safety. When burning metallurgical fuel, harmful substances fall into the environment such as chlorine, fluorine, sulfur, arsenic, which worsen the environmental situation. Technical regulations on the safety of coal products contain requirements to limit the content of harmful impurities and their maximum permissible concentrations. Due to the wide spread of fluorine in natural and technological objects and the high toxicity of its compounds, the control of fluorine content is an urgent problem in the industrial use of metallurgical fuel. Physical methods for the determination of fluorine in solid fuel based on excitation of different spectra of the studies allow to identify it without decomposition directly in the source solid material, however, they have several limitations (sensitivity, accuracy of definition, complexity of hardware design). In other methods, mainly in ionchromatography and ionometry, samples are decomposed and fluorine is transferred into the solution. High temperature processes: pyrohydrolysis and combustion melting are usually used for decomposition. The aim of this work was to create a selective method for ionometric determination of fluorine with a fluoride-selective electrode. The study objects were samples of coal: brown, gas, semicoke, coke nut. Effective decomposition of the samples by two-stage high-temperature melting with KNaCO₃ is proposed. Hydrolysis coprecipitation of accompanying interfering cations with chloride iron (II) was carried out for fluorine discharge in the solution in the form of free fluoride. The procedure of decomposition and ionometric determination of fluorine is described. The estimation of trueness and reproducibility of the developed technique by the method of sample variation was carried out. Fluorine content in the studied samples did not exceed the limit- tolerance values for commercial samples of coal products, which indicates the environmental safety of the samples in their subsequent energy application. The developed method is promising for the control of fluorine impurity in metallurgical fuel and is characterized by selectivity and simple carrying out. Keywords: metallurgical fuel, fluorine, determination methods, coal safety

control, ionometric method.

REFERENCES

- Ivanov V.V. Ekologicheskaya geokhimiya elementov [Ecological geochemistry of elements]. Moscow: Nedra, 1994, Book 2, pp. 263–282. (In Russ.).
- Yudovich Ya.I., Ketris M.L. Fluorine in coals. Review. *Biosfera*. 2010, vol. 2, no. 1, pp. 59–72. (In Russ.).
- Parry S.J., Benzing R., Bolstad K.L., Steinnes E. Epithermal/Fast Neutron Cyclic Activation Analysis for the determination of fluorine in environmental and industrial materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, vol. 244, pp. 67–72.
- Havránek V., Kučera J., Řanda Z., Voseček V. Comparison of fluorine determination in biological and environmental samples by NAA, PAA and PIXE. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004, vol. 259, no. 2, pp. 325–329.
- Roelandts I., Robaye G., Habaru JMD., Weber G. Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton-induced gamma-ray emission spectrometry. *Talanta*. 1996, vol. 43, pp. 439–449.
- Jankowski K., Jankowska A., Mrugalska M. Direct spectrometrie determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* 2007, vol. 22, no. 4, pp. 386–391.
- De Moraes Flores Éder Lisandro, Smanioto Barin Juliano, De Moraes Flores Érico Marlon, Dressler Valderi Luiz. A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Spectrochim. acta. B.* 2007, vol. 62, no. 9, pp. 918–923.
- Bebeshko G.I., Karpov Yu.A. Determination of fluorine in inorganic substances (Overview). *Inorganic materials*. 2012, vol. 48, no. 15, pp. 1335–1340.
- Gao G.L., Yan B., Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method. *Fuel*. 1984, vol. 63, pp. 1552–1555.
- Rice T.D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement. *Talanta*. 1988, vol. 35, no. 3, pp. 173–178.
- Doolan K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals. *Anal. chim. Acta*. 1987, vol. 202, pp. 61–73.
- GOST 32982-2014 (ISO 11724:2004). Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie soderzhaniya obshchego ftora [Solid mineral fuel. Determination of total fluorine content]. Moscow: Standartinform, 2015. (In Russ.).

- **13.** GOST R 54239-2010. Toplivo tverdoe mineral'noe. Vybor metodov opredeleniya mikroelementov [Solid mineral fuel. Choice of methods for elements determination]. Moscow: Standartinform, 2011. (In Russ.).
- 14. Wenhua Geng, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst. *Fuel.* 2007, vol. 86, pp. 715–721.
- **15.** Maurizio Bettinelli. Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode. *Analyst.* 1983, March, pp. 404–407.
- Flores Erico M.M., Mesko Marcia F., Moras Diogo P. Determination of halogens in coal after digestion using the microwaveinduced combustion technique. *Anal. Chem.* 2008, vol. 80, no. 6, pp. 1865–1870.
- 17. GOST 33501-2015. Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie soderzhaniya obshchego ftora szhiganiem v kalorimetricheskoi bombe s posleduyushchim opredeleniem v rastvore s pomoshch'yu ion-selektivnogo elektroda [Solid mineral fuel. Determination of total fluorine content by burning in a calorimetric bomb with subsequent determination in solution using an ion-selective electrode]. Moscow: Standartinform, 2016. (In Russ.).

- Josephus Thomas, Jr., Harold J. Gluskoter. Determination of fluorine in coal with the fluoride ion-selective electrode. *Anal. Chem.* 1974, vol. 46, no. 9, pp. 1321–1323.
- Rosemary A. Wood, Leslie S. Dale, Kenneth W. Riley. A borate fusion method for the determination of fluorine in coal. *Fuel*. 2003, vol. 82, pp. 1587–1590.
- Murav'eva I.V., Bebeshko G.I. Control of chlorine content in coal. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2017, vol. 83, no. 8, pp. 23–26. (In Russ.).
- Muravyeva I.V., Bebeshko G.I. Determination of fluorine in aluminum production waste. *Inorganic Materials*. 2014, vol. 50, no. 14, pp. 1408–1411.

Information about the authors:

I.V. Murav'eva, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Certification and Analytical Control* (*iravm@bk.ru*) *G.I. Bebeshko*, *Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher*

> Received December 14, 2018 Revised January 21, 2019 Accepted April 3, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 387 – 393. © 2019. Большов Л.А., Корнейчук С.К.

УДК 669: 544.35:546.17: 546.75

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ АЗОТА В ХРОМЕ*

Большов Л.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры высшей математики (labolshov@mail.ru) Корнейчук С.К., к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики (korn62@mail.ru)

Вологодский государственный университет (160000, Россия, Вологда, ул. Ленина,15)

Аннотация. Предложена простая теория термодинамических свойств жидких растворов азота в сплавах системы Fe-Cr. Эта теория основана на решеточной модели рассматриваемых растворов. Предполагается модельная решетка типа ГЦК. В узлах этой решетки располагаются атомы железа и хрома. Атомы азота размещаются в октаэдрических междоузлиях. Атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в соседних с этим атомом узлах решетки. Предполагается, что энергии этого взаимодействия не зависят ни от состава, ни от температуры. Принимается, что жидкие растворы в системе Fe-Cr являются совершенными. В рамках предложенной теории получено соотношение, которое выражает значение константы закона Сивертса для растворимости азота в жидком хроме через значение аналогичной константы для растворимости азота в жидком железе и значение вагнеровского параметра взаимодействия N-Cr в жидких сплавах на основе железа. Также получено соотношение, выражающее значение парциальной энтальпии растворения азота в жидком хроме при образовании бесконечно разбавленного раствора через значение аналогичной величины для растворов азота в жилком железе и вагнеровский параметр взаимодействия N-Cr в жидких сплавах на основе железа. Выведено выражение, устанавливающее связь вагнеровского параметра взаимодействия N-Fe в жидких сплавах на основе Cr с аналогичным параметром N-Cr в жидких сплавах на основе железа. С помощью полученных формул рассчитаны значения константы закона Сивертса для растворимости азота в жидком хроме, значение энтальпии растворения азота в жидком хроме при образовании бесконечно разбавленного раствора, значение вагнеровского параметра взаимодействия N-Fe в жидких сплавах на основе хрома, экстраполированные на температуру 1873 К. Проведено сравнение результатов расчета с результатами экспериментального изучения растворимости азота в жидком хроме и сплавах Cr-Fe, проведенного различными авторами по разным методикам. Наилучшим образом результаты теории согласуются с экспериментальными данными, полученными методом закалки образцов. Обсуждены значения вагнеровского параметра взаимодействия N-N в жидких сплавах на основе хрома и на основе железа.

Ключевые слова: термодинамика, статистическая механика, растворы, азот, хром, железо, коэффициент активности, энтальпия, вагнеровский параметр взаимодействия, закон Сивертса.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-387-393

Явление растворимости газов в металлах открыто в 40-х годах XIX в. [1]. В начале прошлого века был предложен волюмометрический метод измерения растворимости газов в металлах, называемый методом Сивертса [2]. Спустя три десятилетия этим методом получена экспериментальная оценка растворимости азота в жидком железе. После этого встал вопрос об экспериментальном изучении растворимости азота в жидких металлах, являющихся ближайшими соседями железа по периодической системе Менделеева, а именно, в хроме [3-6], марганце [7], кобальте [8] и никеле [3, 9]. Такие исследования продолжаются и в последние десятилетия [10, 11]. В результате появляется возможность сравнить термодинамические свойства растворов азота в перечисленных металлах с аналогичными свойствами растворов в жидком железе. Первые исследования были посвящены растворимости азота в жидком хроме, а первые публикации по этому вопросу относятся к 1940 г. Всего же в прошлом веке было опубликовано около полутора десятков экспериментальных работ по термодинамике жидких растворов системы Cr-N [6]. Однако полученные в этих работах термодинамические данные оказываются довольно разноречивыми. Поэтому в настоящее время нельзя считать рассматриваемый вопрос окончательно исчерпанным. Очевидно, что требуется теоретический анализ полученных данных и методический анализ используемых экспериментальных методик. Настоящая работа посвящена теоретическому анализу термодинамических данных.

Установлено, что при парциальном давлении азота, равном величине $P_0 = 1$ атм = 0,101 МПа растворимость азота в жидком хроме на два порядка выше, чем в жидком железе [3]. Поэтому при $P_{N_2} \approx P_0$ имеют место отклонения от закона пропорциональности растворимости азота корню квадратному $\sqrt{P_{N_2}}$, т. е. отклонения от закона Сивертса. Исследование отклонений от закона Сивертса представляет практический интерес для металлургии высокоазотистых сталей [12].

Для измерения растворимости азота в жидких металлах применяются три метода. Наряду с методом Сивертса применяется метод закалки образцов, называемый также в определенном контексте методом отбора проб. В 60-х годах прошлого века был разработан и вошел в практику исследований метод, являющийся

^{*} Авторы выражают глубокую благодарность А.Я. Стомахину и Е. Сивке за информационную поддержку.

вариантом метода закалки образцов. Он называется методом левитационного плавления или подвешенной капли [13, 14]. Все эти методы применялись и для измерения растворимости азота в жидком хроме. В работе [3] растворимость азота измерялась методом Сивертса, в работе [4] – методом закалки образцов, а в работах [5, 6] – методом левитационного плавления.

Рассмотрим термодинамическое равновесие жидкого раствора азота в сплаве Fe-Cr с газовой фазой, состоящей из единственного компонента – азота N₂. Пусть *L* – равновесная концентрация азота в растворе, выраженная в мольных долях, при абсолютной температуре *T*. Тогда *L* есть функция $P_{N_2}(L = f(P_{N_2}))$. Асимптотика этой функции при $P_{N_2} \rightarrow 0$ выражается законом Сивертса

$$L = K \sqrt{P_{N_2}},$$

где K = const при T = const, т. е. K = const(T). Закон Сивертса вытекает из термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов при учете диссоциации молекулы N₂ в растворе на два атома. Этот закон подтвержден многочисленными экспериментальными исследованиями, начиная с работ Сивертса.

В металлургии концентрации компонентов сплава принято выражать в процентах по массе. Обозначим растворимость азота в сплаве, выраженную в этих единицах, как [% N]. Давление принято выражать в атмосферах. Поэтому закон Сивертса можно переписать в виде

$$[\% N] = K' \sqrt{\frac{P_{N_2}}{P_0}},$$

где К' – константа закона Сивертса.

Константа закона Сивертса – важнейшая термодинамическая характеристика для бесконечно разбавленного раствора азота в сплаве. Значение этой константы для раствора азота в жидком железе обозначим как К'(Fe). Для раствора азота в жидком хроме аналогичную характеристику обозначим K'(Cr). Основная задача настоящей работы – связать величины K'(Fe) и K'(Cr) при одной и той же температуре в рамках простой физической модели.

Концентрации компонентов раствора системы Fe-Cr-N, выраженные в мольных долях, обозначим $C_{\rm Fe}, C_{\rm Cr},$ и $C_{\rm N}$ для Fe, Cr и N соответственно. Термодинамическую активность азота в растворе обозначим как $a_{\rm N}$. Коэффициент активности азота $\gamma_{\rm N} = \frac{a_{\rm N}}{C_{\rm N}}$. Пусть при $C_{\rm N} \rightarrow 0$ имеем $\gamma_{\rm N} \rightarrow \gamma_{\rm N}^0$. Таким образом, $\gamma_{\rm N}^0$ – коэффициент активности азота в бесконечно разбавленном по азоту растворе. Условие нормировки для γ_N^0 примем следующее: $\gamma_N^0 \rightarrow 1$ при $C_{\rm Fe} \rightarrow 1$. Тогда, очевидно, что $K = \frac{K(\text{Fe})}{\gamma_{\text{N}}^0}$. Отсюда следует, что K

$$C' = \frac{A_{\rm Fe}}{A_m} \frac{K'({\rm Fe})}{\gamma_{\rm N}^0},$$

гле

$$A_m = A_{\rm Fe} C_{\rm Fe} + A_{\rm Cr} C_{\rm Cr}.$$

В этих формулах $A_{\rm Fe}$ и $A_{\rm Cr}$ – атомные массы железа и хрома соответственно, A_m – масса моля сплава Fe-Cr в граммах.

Рассмотрим следующую простую модель жидкого раствора азота в сплавах Fe-Cr. Такие модели жидких растворов называются решеточными. В изучаемой модели атомы железа и хрома занимают узлы модельной решетки. Структуру этой решетки примем ГЦК. Предположим, что энергия сплавов Fe-Cr не зависит от их атомной конфигурации. Будем учитывать лишь конфигурационную составляющую энтропии сплава. Таким образом, растворы системы Fe-Cr будем рассматривать как совершенные.

Пусть атомы азота в изучаемой модели могут занимать лишь октаэдрические междоузлия ГЦК решетки. Таким образом, каждый атом азота оказывается окруженным δ атомами металлов ($\delta = 6$). Пусть атом азота взаимодействует лишь с атомами металлов, находящимися в его ближайшем окружении. Энергии этого взаимодействия пусть равны $U_{\rm N-Fe}$ и $U_{\rm N-Cr}$ для атомов железа и хрома соответственно. Тогда, если атом хрома попадает в ближайшее окружение атома азота, и при этом атом железа покидает это окружение, энергия сплава изменяется на величину $h = U_{N-Cr} - U_{N-Fe}$. Пусть величина h не зависит ни от состава сплава, ни от температуры. Будем считать, что вклад позиционной энтропии в парциальную энтропию азота так же не зависит от переменных $C_{\rm Cr}$ и T.

Математические результаты в рамках классической статистической механики для моделей типа описанной выше были получены ранее в работах [15, 16]. Эти результаты применительно к системе Fe-Cr-N сводятся к формуле

$$\gamma_{\rm N}^0 = \left[1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe}) C_{\rm Cr}\right]^{-\delta}, \qquad (1)$$

где $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$ – вагнеровский [17] параметр взаимодействия азота с хромом в жидких сплавах на основе железа:

$$\epsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe}) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\rm N}^0}{\partial C_{\rm Cr}}\right)$$
 при $C_{\rm Fe} \to 1$

где γ_N^0 рассматривается как функция аргументов C_{Cr} и *T*. Отсюда следует, что [15, 16]

$$K' = K'(\text{Fe}) \frac{A_{\text{Fe}}}{A_m} \left[1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\text{N}}^{\text{Cr}}(\text{Fe}) C_{\text{Cr}} \right]^{\delta}$$

Эта формула может быть использована для оценки величины растворимости азота в жидких сплавах системы Fe-Cr при не очень большой растворимости [18],

когда отклонения от закона Сивертса можно не учитывать. Подставляя в последнюю формулу значение $C_{\rm cr} = 1$, получим

$$K'(\mathrm{Cr}) = K'(\mathrm{Fe}) \frac{A_{\mathrm{Fe}}}{A_{\mathrm{Cr}}} \left[1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\mathrm{N}}^{\mathrm{Cr}}(\mathrm{Fe}) \right]^{\circ}.$$
 (2)

Таким образом, в рамках простой модели получено выражение, связывающее значение константы закона Сивертса для растворимости азота в жидком железе и жидком хроме.

Следующей задачей является получение выражения, связывающего значение парциальной энтальпии растворения азота в жидком железе и в жидком хроме при образовании бесконечно разбавленных по азоту растворов. Эти значения обозначим как ΔH_N^0 (Fe) и ΔH_N^0 (Cr) соответственно. Запишем уравнение Вант-Гоффа применительно к рассматриваемой системе:

$$\frac{\partial \ln K'}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\rm N}^0}{RT^2},\tag{3}$$

где $\Delta H_{\rm N}^0$ – парциальная энтальпия растворения азота в сплаве при образовании бесконечно разбавленного по азоту раствора; *R* – универсальная газовая постоянная.

Рассмотрим энтальпийный параметр первого порядка [19] в жидких сплавах на основе железа $\eta_N^{Cr}(Fe)$:

$$\eta_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe}) = \left(\frac{\partial \Delta H_{\rm N}^0({\rm Fe})}{\partial C_{\rm Cr}}\right)$$
 при $C_{\rm Fe} \to 1.$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца вытекает дифференциальное соотношение:

$$\frac{\partial \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}{\partial T} = \frac{\eta_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}{RT^2}.$$
(4)

Из формул (2) – (4) следует:

$$\Delta H_{\rm N}^0({\rm Cr}) = \Delta H_{\rm N}^0({\rm Fe}) + \frac{RT^2 \delta \eta_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}{\delta - \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}.$$
 (5)

Методы статистической механики приводят к выражению для вагнеровского параметра взаимодействия [15, 16], которое применительно к рассматриваемой системе запишется:

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe}) = \delta \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right) \right],$$
 (6)

где k_B – постоянная Больцмана ($R = k_B N_A$, где N_A – число Авогадро). Из формул (4) – (6) вытекает [16, 18]:

$$\eta_{\rm N}^{\rm Cr}(\rm Fe) = -\delta RT \left(1 - \frac{\varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}(\rm Fe)}{\delta}\right) \ln \left(1 - \frac{\varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}(\rm Fe)}{\delta}\right).$$
(7)

Подставляя формулу (7) в соотношение (5), окончательно получаем:

$$\Delta H_{\rm N}^0({\rm Cr}) = \Delta H_{\rm N}^0({\rm Fe}) - \delta RT \ln\left(1 - \frac{\varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}{\delta}\right).$$
(8)

Формула (8) устанавливает связь между значениями ΔH^0_N (Fe) и ΔH^0_N (Cr).

Переходим к следующей задаче. Рассмотрим вагнеровский параметр взаимодействия азота с железом в жидких сплавах на основе хрома:

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm Fe}({\rm Cr}) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\rm N}^0}{\partial C_{\rm Fe}}\right)$$
 при $C_{\rm Cr} \to 1$,

где γ_N^0 – функция аргументов C_{Fe} и *T*. Задача состоит в том, чтобы найти связь между ε_N^{Cr} (Fe) и ε_N^{Cr} (Cr). Это можно сделать, исходя из формулы (1). Перепишем формулу (1) в виде:

$$\ln \gamma_{\rm N}^0 = -\delta \ln \left[1 - \frac{1}{\delta} \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr} (\rm Fe) (1 - C_{\rm Fe}) \right]$$

Дифференцируя полученное равенство по переменной $C_{\rm Fe}$ и подставляя в результат дифференцирования значение $C_{\rm Fe} = 0$, получаем соотношение:

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm Fe}({\rm Cr}) = \frac{-\delta \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}{\delta - \varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Fe})}.$$
(9)

Таким образом, в настоящей работе получены формулы (2), (8) и (9), где $\delta = 6$. По ним, зная величины K'(Fe), $\Delta H_N^0(Fe)$, $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$, можно вычислить K'(Cr), $\Delta H_N^0(Cr)$, $\varepsilon_N^{Cr}(Cr)$.

Современные экспериментальные значения K'(Fe)и $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$ были получены при изучении растворимости азота в жидком железе и в сплавах Fe–Cr для температуры 1873 К методом Сивертса. Значение K'(Fe) при 1873 К составляет 0,044 % (по массе) [18, 20]. В работе [20] изучалось влияние хрома на растворимость азота в железе. Результатам этого исследования отвечает значение параметра взаимодействия $\varepsilon_N^{Cr}(Fe) = -10,0$ при 1873 К. Это вполне современное значение [21].

Экспериментальная величина ΔH_N^0 (Fe) в жидком железе оценивается, исходя из изучения температурной зависимости константы закона Сивертса *K'*(Fe) (см. уравнение (3)). При этом значения ΔH_N^0 (Fe), полученные при изучении растворимости азота методом Сивертса и методом закалки образцов, существенно отличаются друг от друга [21]. В настоящей работе предпочтение отдано данным, полученным методом Сивертса [3]. Итак, примем значение ΔH_N^0 (Fe) = 5,0 кДж/моль [3].

Труднее оценить экспериментальные величины, относящиеся к растворам азота в жидком хроме. Чтобы проверить выполнение соотношения (2), нужно иметь значение константы закона Сивертса K'(Cr), относящееся к температуре 1873 К. Однако температура плавления хрома существенно выше. Она составляет 2151 ± 22 К [22]. Растворение азота в хроме заметно понижает температуру ликвидус сплава [22, 23]. Существование жидкой фазы в системе Cr-N возможно вплоть до температуры 1913 К, но при этой температуре концентрация азота в жидком сплаве Cr-N довольно высока ($C_{\rm N} = 0,13$). При температурах ниже 2013 К и концентрациях C_N > 0,13 возможно выделение из расплава твердой фазы-нитрида на основе Cr₂N. При концентрациях азота C_N < 0,13 возможно выделение из расплава твердого раствора азота в хроме [23]. Все это делает практически невозможным изучение равновесия жидкого раствора Cr-N с газовой фазой при *T* < 1973 К. Поэтому экспериментальное значение K'(Cr) при 1873 К следует рассматривать как результат экстраполяции зависимости K'(Cr) от температуры для $T \ge 1973$ К на температуру T = 1873 К. Эта экстраполяция осуществляется на основании уравнения (3). Интегрирование уравнения (3) при $\Delta H_N^0 = \text{const}$ приводит к выражению ln K' как линейной функции обратной величины температуры. Эта функция определяется двумя постоянными коэффициентами. Такое представление позволяет оценить экспериментальные значения величин $\Delta H_N^0(Cr)$ и K'(Cr) при 1873 К. Однако значение К'(Cr) при температурах ниже температуры плавления хрома само является результатом экстраполяции отношения $\frac{[\% \text{ N}]}{\sqrt{P_{\text{N}_2}/P_0}}$ на нулевую концентрацию азота. Из

всего сказанного вытекает, что величины К'(Cr) при 1873 К и $\Delta H^0_{\rm N}({\rm Cr})$ достаточно трудно оценить с большой точностью.

По результатам измерений растворимости азота в хроме, выполненных методом Сивертса, в работе [3] оценены значение K'(Cr) = 29,2% (по массе) при 1873 К и значение $\Delta H_N^0(Cr) = -108,9 \pm 16,7$ кДж/моль. По результатам исследования, выполненного методом закалки образцов [4], имеем значения K'(Cr) = 15,2 %(по массе) при 1873 К и $\Delta H_N^0(Cr) = -105,6$ кДж/моль. По результатам работы [5] (метод левитационного плавления) находим величины K'(Cr) = 13,3 % (по массе) при 1873 К и $\Delta H_N^0(Cr) = -98.0 \pm 7.8$ кДж/моль. Все три значения $\Delta H^0_{\rm N}({
m Cr})$ хорошо согласуются между собой.

В работе [4] был также оценен вагнеровский параметр взаимодействия $\varepsilon_N^{Cr}(Cr)$ в температурном интервале от 1923 до 2053 К. Получен результат $\varepsilon_N^{Cr}(Cr) = 4,1.$

Подставляя значения K'(Fe) = 0,044 % (по массе), $\varepsilon_{N}^{Cr}(Fe) = -10,0;$ $\Delta H_{N}^{0}(Fe) = 5,0$ кДж/моль в формулы (2), (8) и (9), легко получить теоретические оценки для температуры 1873 К: *К*′(Сr) = 17,0 % (по массе); $\Delta H_{\rm N}^0({\rm Cr}) = -86,9$ кДж/моль; $\varepsilon_{\rm N}^{\rm Cr}({\rm Cr}) = 3,7.$

Сравнивая теоретическое значение K'(Cr) с экспериментальными, полученными в различных исследо-

ваниях, видим, что наилучшим образом это значение согласуется с результатом работы [4]. Теоретические оценки $\Delta H_N^0(Cr)$ и $\varepsilon_N^{Cr}(Fe)$ также неплохо согласуются с данными, полученными в этой работе. Поэтому с позиций предложенной теории можно предположить, что результаты работы [4] наиболее правдоподобны из всех рассмотренных экспериментальных данных.

Рассмотрим вагнеровский параметр взаимодействия азот-азот в жидких сплавах на основе хрома:

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm N}({\rm Cr}) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\rm N}}{\partial C_{\rm N}}\right)$$
 при $C_{\rm Cr} \to 1.$

Этот параметр характеризует отклонения от закона Сивертса для растворимости азота в жидком хроме. Согласно работе [4] значение этого параметра, экстраполированное на температуру 1873 К, составляет $\varepsilon_{N}^{N}(Cr) = 3,7.$ В силу сказанного выше, это значение представляется наиболее правдоподобным.

По результатам работы [3] $\varepsilon_N^N(Cr) = 6,5$; по результатам работы [5] $\varepsilon_{N}^{N}(Cr) = 1,85$ при 1873 К. Завышение и занижение параметра взаимодействия $\varepsilon_{N}^{N}(Cr)$ может быть связано с завышением и занижением константы закона Сивертса K'(Cr) соответственно.

Сравним значение параметра взаимодействия $\varepsilon_N^N(Cr)$ с аналогичным параметром $\varepsilon_N^N(Fe)$ для сплавов на основе железа:

$$\epsilon_{\rm N}^{\rm N}({\rm Fe}) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\rm N}}{\partial C_{\rm N}} \right)$$
при $C_{\rm Fe} \rightarrow 1.$

Трудности измерения параметра $\varepsilon_{N}^{N}(Fe)$ связаны с малой величиной растворимости азота в жидком железе. В работе [24] измерялась растворимость азота в жидких сплавах системы Fe-Cr. Добавки хрома сильно увеличивают растворимость азота в сплаве. По этим данным оценивался параметр $\varepsilon_N^N(Fe)$ и параметры взаимодействия азота с хромом при температуре 1873 К. Эксперименты проводились при повышенных парциальных давлениях азота (P_{N2} = 3,6 МПа). При этом обнаружены отклонения от закона Сивертса. Определено значение параметра $\varepsilon_N^N(Fe) = 7,1$. Поскольку по экспериментальным данным о растворимости азота оценивались сразу несколько параметров, то точность оценки может быть не очень велика. Найденное значение параметра ε_{N}^{N} (Fe) одного порядка со значением параметра $\varepsilon_{N}^{N}(Cr)$ из работы [3].

В работе [25] значение параметра ε_{N}^{N} (Fe) при 1873 К оценено теоретически путем экстраполяции теоретической зависимости этого параметра в аустените $\varepsilon_{N}^{N}(\gamma - Fe)$ на жидкую фазу. При этом параметр $\varepsilon_N^N(\gamma - Fe)$ выражается формулой

где

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm N}({\rm Fe}) = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2, \qquad (10)$$

$$\varepsilon_i = 1 - \exp\left(-\frac{h_i}{k_B T}\right). \tag{11}$$

Здесь h_i – значение потенциала взаимодействия между атомами азота для *i*-й координационной сферы пространственной ГЦК решетки, образованной междоузлиями (i = 1, 2); 12 и 6 – координационные числа для первой (ближайшей) и второй координационных сфер ГЦК решетки соответственно. Использованы значения потенциала h_i из работы [26], полученные по данным об интенсивностях лоренцевых компонент мессбауэровских спектров железа в аустените системы Fe-N. В работе [27] было оценено значение параметра взаимодействия $\varepsilon_N^N(\gamma - Fe)$ в аустените по данным работы [28], в которой растворимость азота в аустените измерена при высоких парциальных давлениях азота вплоть до $P_{N_2} = 348$ МПа и температуре 1273 К. Получена оценка $\varepsilon_{N}^{N}(\gamma - Fe) = 6,3 \pm 1,0$. Это оказывается ниже, чем оценка по формуле (10). Поэтому формула (10) была исправлена путем добавления подгоночного члена [27]:

$$\varepsilon_{\rm N}^{\rm N}({\rm Fe}) = 2 + 12\varepsilon_1 + 6\varepsilon_2 + \frac{A}{RT},$$
 (12)

где подгоночный коэффициент A можно интерпретировать как результат очень слабого взаимодействия между атомами азота во многих отдаленных координационных сферах (i > 2).

$$A = \sum_{i=3}^{\infty} z_i h_i,$$

где z_i – координационное число для *i*-й координационной сферы ГЦК решетки; h_i – значение потенциала взаимодействия N–N в *i*-й координационной сфере.

В настоящей работе предлагается применить формулы (11) и (12) для теоретической оценки значения параметра взаимодействия ε_N^N (Fe) в жидких сплавах Fe–N при 1873 К. При этом величины h_1, h_2, A возьмем такими же, как и для аустенита.

По данным работы [26] в аустените $N_A h_1 = 8,2 \pm \pm 0,7$ кДж/моль, $N_A h_2 = 1,0 \pm 0,2$ кДж/моль. Согласно работе [27], A = -28,7 кДж/моль. Подставляя в формулы (11) и (12) эти значения и T = 1873 К, для ε_N^N (Fe) получаем оценку ε_N^N (Fe) = 5,4.

Сравнивая экспериментальную оценку $\varepsilon_N^N(Cr) = 3,7$ с теоретической $\varepsilon_N^N(Fe) = 5,4$, видно, что они довольно близки друг к другу.

Выводы. Подводя итоги, можно утверждать, что термодинамические характеристики жидких растворов азота в хроме, полученные на основании экспериментальных результатов [4]: K'(Cr) = 15,2% (по массе); $\Delta H_N^0(Cr) = -105,6 \text{ кДж/моль}; \ \varepsilon_N^{Cr}(Cr) = 4,1,$ согласуются с теоретическими значениями, представ-

ленными в настоящей работе: K'(Cr) = 17,0 % (по массе); $\Delta H_N^0(Cr) = -86,7$ кДж/моль; $\varepsilon_N^{Fe}(Cr) = 3,7$. Значение $\varepsilon_N^N(Cr) = 3,7$ близко к теоретической оценке $\varepsilon_N^N(Fe) = 5,4$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Dumas M. Recherchessur la composition de l'eau(1) // Annales de chemie et de physique. 3 sèrie. 1843. Vol. 8. P. 189 207.
- Sieverts A. Zur kenntis der okklusion und diffusion von gasen in metalle // Zeitschrift f
 ür physikalische Chemie. 1907. Bd. 60. No. 2. S. 129 – 201.
- Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1960. Vol. 218. No. 10. P. 1076 – 1088.
- Ishii F., Iguchi Ya., Ban-ya Sh. Solubility of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloy // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1986. Vol. 26. No. 2. P. 128 – 132.
- Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Шеревера А.В. Абсорбция азота высокохромистыми расплавами и жидким хромом при повышенном давлении // Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 5. С. 40 – 45.
- Siwka J. Solubility of nitrogen in liquid chromium // Archives of Metallurgy. 1998. Vol. 43. No. 1. P. 67 – 82.
- Kor C.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese // Metallurgical Transactions. B. 1978. Vol. 9. No. 2. P. 97 – 99.
- Blossey R.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Co alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 1. P. 28 – 32.
- Стомахин А.Я., Байер П., Поляков А.Ю. Растворимость азота в жидком никеле и в сплавах никеля с хромом, молибденом и вольфрамом // Известия АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 37 – 45.
- Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel // Metallurgical and Materials Transactions. B. 2001. Vol. 32. No. 6. P. 1095 – 1101.
- Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni-X_i alloys (X_i = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. No. 8. P. 1073 – 1078.
- Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд-во Болгарской АН «М. Дринов», 1995. – 268 с.
- 13. Явойский В.И., Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф. Термодинамика и кинетика взаимодействия азота с расплавами железа // Сб. «Доклады советских ученых на III советскояпонском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов». – М.: Институт металлургии им. А.А. Байкова, 1971.
- 14. Лакомский В.И., Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф., Помарин Ю.М. Влияние хрома и никеля на растворимость азота в сплавах железа при высоких температурах // Сб. «Доклады советских ученых на III советско-японском симпозиуме по физико-химическим основам металлургических процессов». – М.: Институт металлургии им. А.А. Байкова, 1971.
- 15. Большов Л.А. О растворимости азота в жидких многокомпонентных сплавах железа с переходными металлами // Изв. вуз. Черная металлургия.1982. № 1. С. 8 – 10.
- 16. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1991. – 496 с.
- Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургия, 1957. – 179 с.
- Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
- Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 504 с.
- Turnock H.H., Pehlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1966. Vol. 236. No. 11. P. 1540 – 1547.

- Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – М.: МИСиС, 2007. – 318с.
- 22. Салли А., Брэндз Э. Хром. М.: Металлургия, 1971. 360 с.
- 23. Marchenko L.G., Guglya A.G. Computer simulations of transient layer chemical composition in Cr-N films obtained by ion beam assisted deposition. // Вопросы атомной науки и техники. 2001. № 4. С. 137 – 139.
- 24. Рашев Ц., Иванов Р., Саръиванов Л., Андреев Ч. Изследоване разтворимостта на азота в течни железо-хромови сплави под налягане // Металлургия (София). 1976. Т. 31. № 6. С. 8 – 10.
- Bolshov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Wagner's nitrogennitrogen interaction coefficient in iron-based liquid alloys // Journal of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 98. 032019.

- 26. Oda K., Fujimura H., Ino H. Local interaction in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ–iron // Journal of Physics: Condensed Matter. 1994. Vol. 6. No. 3. P. 679 – 692.
- 27. Большов Л.А., Богданов В.И., Горбунов В.А. Термодинамический анализ данных по растворимости азота в гамма-железе под высоким давлением // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 6. С. 591 – 598.
- Нечаев Ю.С., Омельченко А.В. Растворимость молекулярного азота в аустените // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1556 – 1561.

Поступила в редакцию 4 июля 2018 г. После доработки 24 сентября 2018 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 387-393.

THERMODYNAMICS OF LIQUID NITROGEN SOLUTIONS IN CHROMIUM

L.A. Bol'shov, S.K. Korneichuk

Vologda State University, Vologda, Russia

- Abstract. A simple theory of thermodynamic properties of liquid nitrogen solutions in Fe-Cr alloys is proposed based on lattice model of the considered solutions. The model assumes a FCC lattice. In the sites of this lattice are the atoms of Fe and Cr. Nitrogen atoms are located in octahedral interstices. The nitrogen atom interacts only with the metal atoms located in the lattice sites neighboring to it. It is assumed that the energy of this interaction depends neither on the composition nor on the temperature. It is supposed that the solution in the Fe-Cr system is perfect. Within the framework of the proposed theory, a relation is obtained that expresses the value of the Sieverts law constant for solubility of N in liquid Cr through the similar constant for the solubility of N in liquid Fe and the Wagner N-Cr interaction coefficient in liquid Fe. A relation is also obtained to express the partial enthalpy of nitrogen dissolution in liquid Cr through the similar quantity for N in liquid Fe and Wagner N-Cr interaction coefficient in liquid Fe. A formula is deduced that establishes a connection between the Wagner N-Fe interaction coefficient in liquid Cr and N-Cr interaction coefficient in liquid Fe. Using the formulas obtained, value of the Sieverts law constant for the solubility of nitrogen in liquid Cr, the enthalpy of dissolution of N in liquid Cr and value of the Wagner N-Fe interaction coefficient in liquid Cr extrapolated to a temperature of 1873 K are calculated. The calculation results are compared with results of the experimental study of nitrogen solubility in liquid Cr carried out by different researchers using different methods. The theory results are in the best agreement with experimental data obtained by the sampling method. Values of the Wagner N-N interaction coefficient in liquid Cr and liquid Fe are discussed.
- *Keywords*: thermodynamics, statistical mechanics, solutions, nitrogen, chromium, iron, activity coefficient, enthalpy, Wagner interaction coefficient, Sieverts law.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-387-393

REFERENCES

- 1. Dumas M. Recherches sur la composition de l'eau(1). *Annales de chemie et de physique. 3 sèrie*, 1843, vol. 8, pp. 189–207. (In Fr.).
- Sieverts A. Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen in Metalle. Zeitschrift für physikalische Chemie. 1907, vol. 60, no. 2, pp. 129–201. (In Germ.).
- Humbert J.C., Elliott J.F. The solubility of nitrogen in liquid Fe-Cr-Ni alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1960, vol. 218, no. 10, pp. 1076–1088.

- Ishii F., Iguchi Ya., Ban-ya Sh. Solubility of nitrogen in liquid chromium and chromium-iron alloys. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1986, vol. 26, no 2, pp. 128-132.
- Pomarin Yu. M., Grigorenko G.M., Sherevera A.V. Absorption of nitrogen by high-chromium melts and liquid chromium at elevated pressure. *Izvestia AN SSSR. Metally.* 1990, no. 5, pp. 40–45. (In Russ.).
- Siwka J. Solubility of nitrogen in liquid chromium. Archives of Metallurgy. 1998, vol. 43, no. 1, pp. 67–82.
- 7. Kor G.J.W. The solubility of nitrogen in liquid manganese. *Me-tallurgical and Materials Transactions*. B. 1978, vol. 9, no. 2, pp. 97–99.
- Blossey R.G., Pehlke R.D. Solubility of nitrogen in liquid Co alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 136, no. 1, pp. 28–32.
- Stomakhin A.Ya., Baier P., Polyakov A.Yu. Solubility of nitrogen in liquid nickel and nickel alloys with chromium, molybdenum and tungsten. *Izvestiya AN SSSR. Metally.* 1965, no. 4, pp. 37–45. (In Russ.).
- **10.** Abdulrahman R.F., Hendry A. The solubility of nitrogen in liquid pure nickel. *Metallurgical and Materials Transactions. B.* 2001, vol. 32, no. 6, pp. 1095–1101.
- Kowanda C., Speidel M.O. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni-X_i alloys (X_i = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure. *Scripta Materialia*. 2003, vol. 48, no. 8, pp. 1073-1078.
- Rashev Ts. Vysokoazotistye stali. Metallurgiya pod davleniem [High nitrogen steels. Metallurgy under pressure]. Sofia: Izdatel'stvo Bulgarskoi Academii Nauk "M. Drinov", 1995, 268 p. (In Russ.).
- 13. Yavoiskii V.I., Svyazhin A.G., Chursin G.M., Vishkarev A.F. Thermodynamics and kinetics of the interaction of nitrogen with iron melts. In: *Doklady sovetskikh uchenykh na tret'em sovetskoyaponskom simpoziume po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov 27-29 sentyabrya 1971 g. Moskva* [Reports of Soviet scientists in the third Soviet-Japanese Symposium on Physico-Chemical Fundamentals of Metallurgical Processes, September 27-29, 1971. Moscow]. Moscow: Institut metallurgii im. A.A. Baikova, 1971. (In Russ.).
- 14. Lakomskii V.I., Crigorenko G.M., Torkhov G.F., PomarinYu.M. Effect of chromium and nickel on solubility of nitrogen in iron alloys at high temperatures. In: *Doklady sovetskikh uchenykh na tret'em sovetsko-yaponskom simpoziume po fiziko-khimicheskim osnovam metallurgicheskikh protsessov 27-29 sentyabrya 1971 g. Moskva* [Reports of Soviet scientists in the third Soviet-Japanese Symposium on Physico-Chemical Fundamentals of Metallurgical Processes, September 27-29, 1971. Moscow]. Moscow: Institut metallurgii im. A.A. Baikova, 1971. (In Russ.).

- **15.** Bol'shov L. A. On solubility of nitrogen in liquid multicomponent iron alloys with transition metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 1, pp. 8–10. (In Russ.).
- 16. Bol'shov L.A. Statisticheskaya teoriya mnogokomponentnykh i malokontsentrirovannykh splavov: dis. ... doktora fiz.-mat. nauk [Statistical theory of multicomponent and low-concentration alloys: Dr. Phys.-Math. Sci. Diss.]. Moscow: 1991, 496 p. (In Russ.).
- Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley Press., 1952, 162 p. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
- Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrometallurgicheskikh protsessov* [Theoretical fundamentals of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
- Lupis C.H.P. Chemical thermodynamics of Materials. New York: North Holland, 1983, 581 p. (Russ.ed.: Lupis C. Khimicheskaya termodinamika materialov. Moscow: Metallurgiya, 1989, 503 p.).
- Turnock P.H, Pehlke R.D. The solubility of nitrogen in multicomponent liquid iron alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1966, vol. 236, no. 11, pp. 1540–1547.
- 21. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotel'nikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fiziko-khimicheskie raschety electrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of electric steelmaking processes.]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
- Sully A.H., Brandes E.A. *Chromium*. London: Butterworths, 1967, 373 p. (Russ. ed.: Salli A., Brendz E. *Khrom*. Moscow: Metallurgiya, 1971, 360 p.).
- 23. Marchenko L.G., Guglya A.G. Computer simulation of transient layer chemical composition in Cr-N films obtained by ion beam

assisted deposition. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2001, no. 4, pp. 137–139. (In English.).

- Rashev Ts., Ivanov R., Sar"ivanov L., Andreev Ch. Investigation of the nitrogen solubility in iron-chromium alloys under pressure. *Metallurgiya (Sofia)*. 1976, vol. 31, no. 6, pp. 8–10. (In Bulg.).
- **25.** Bol'shov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Wagner's nitrogennitrogen interaction coefficient in iron based liquid alloys. *Journal* of *Physics: Conference Series.* 2008, vol. 98, 032019.
- **26.** Oda K., Fujimura H., Ino H., Local interactions in carbon-carbon and carbon-*M* (*M*: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ-iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1994, vol. 6, no. 3, pp. 679–692.
- Bol'shov L.A., Bogdanov V.I., Gorbunov V.A. Thermodynamic analysis of the data on the solubility of nitrogen in gamma iron at a high pressure. *Physics of Metals and Metallography*. 2009, vol. 107, no. 6, pp. 550–556.
- Nechaev Yu.S., Omel'chenko A.V. Solubility of molecular nitrogen in austenite. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1995, vol. 69, no. 9, pp. 1556–1561. (In Russ.).

Information about the authors:

L.A. Bol'shov, *Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Advanced Mathematics* (labolshov@mail.ru)

S.K. Korneichuk, Cand. Sci. (Phys.—Math.), Assist. Professor, Head of the Chair of Physics (korn62@mail.ru)

Received July 4, 2018 Revised September 24, 2018 Accepted April 3, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 394 – 406. © 2019. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И.

УДК 669.1(075.8)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДА И ПАРОВ ВОДЫ

Кузнецов Ю.С., к.т.н., доцент, профессор кафедры физической химии (kuznetcovys@susu.ac.ru) *Качурина О.И.*, к.х.н., доцент кафедры «Неорганическая химия» (oivk2013@mail.ru)

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

Аннотация. Выполнен термодинамический анализ полного восстановления оксида железа при нагревании с изотермическими выдержками исходной системы «Fe₃O₄ (e_0 моль) – H₂O(b_0 моль) – C (избыток)». По характеру протекающих реакций процессы в системе можно разбить на четыре этапа. Первый этап, газификация углерода парами воды при температурах ниже 880 K, активирует протекание реакции водяного газа и диссоциации CO с образованием сажистого углерода. Состав получающейся газовой смеси «H₂–H₂O–CO–CO₂» зависит только от температуры. Расход углерода при 880 K составляет ~0,445 моль на 1 моль воды. Второй этап, восстановление Fe₃O₄ до вюстита FeO_{1+x} с разной степенью окисленности, протекает в интервале температур 880 – 917 K. При этом водород восстанавливает оксид при температурах выше 888 K. Доля оксида, восстановленного водородом в этом интервале температур, возрастает от нуля до ~63 %. Общее количество Fe₃O₄, восстановленного до вюстита при 917 K, составляет ~123 моля на 1 моль воды. Это возможно лишь при многократной регенерации восстановителей CO и H₂ по реакциям газификации углерода парами воды и диоксидом CO₂. Расход углерода составляет примерно 78 моль. На третьем этапе получающийся при 917 K вюстит FeO_{1,092} восстанавливается только монооксидом CO в интервале температур 917 – 955 K до вюстита с меньшей степенью окисленности FeO_{1,054}. Углерод газифицируется только диоксидом CO₂, расход углерода составляет до железа. Вюстит восстанавливается только монооксидом сО₂, расход углерода в закрытой системе при 1 атм достаточно 1 моля воды. Общий расход углерода составляет ~33 моль на получеский выдержке ~955 моль. Для полного восстановления примерно 123 моль Fe₃O₄ в смеси с избытком углерода в закрытой системе при 1 атм достаточно 1 моля воды. Общий расход углерода составляет ~353 моль на получение 368 моль Fe или ~0,21 кг/кг железа.

Ключевые слова: оксиды железа, восстановление, водяной газ, углерод, пары воды, газификация углерода, магнетит, вюстит.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-394-406

Восстановление оксидов металлов в газовых атмосферах, основой которых является водяной газ (ВГ) $H_2-H_2O-CO-CO_2$, в отсутствии или присутствии углерода в качестве самостоятельной фазы возможно при строго определенном составе и оптимальной динамике газовых потоков. Возможны различные технологии получения газовой смеси нужного состава [1 – 7]. Наиболее простым и малозатратным способом является нагревание в контакте с углеродом паров воды.

Для малотоннажных производств, переработки техногенных отходов, изменения фазового состава керамики [8] необходимы нетрадиционные технологии. В частности, в работах С.В. Дигонского [9–12] излагаются особенности восстановления оксидов в колпаковых нагревательных устройствах. Следует отметить необоснованность утверждения автора: «...принимая за основу ведущую роль в прямом восстановлении...газовых реакций, следует экспериментально обосновать... необходимость удержания газообразных веществ в слое восстанавливаемой шихты. Удержать водород ... в слое шихты можно различными способами, но простой метод – проводить прямое восстановление в куполообразном реак-

торе...». В экспериментах автор моделирует работу куполообразного реактора нагреванием перевернутого тигля, в котором слои восстанавливаемого оксида и твердого восстановителя разделены углеграфитовой тканью. Слой восстанавливаемого материала располагается над слоем углерода. На основании полученных данных автор делает спорный вывод – в верхних горизонтах удерживается в основном водород, а «тяжелые» газы отводятся из системы внизу тигля. Именно поэтому декларируется основная роль водорода в процессах восстановления оксидов. Однако, в соответствии с законом Лапласа, в поле сил тяготения соотношение концентраций компонентов неподвижной газовой смеси в нижних $(x_i)_o$ и верхних (x_i) слоях определяется формулами

$$p = p_{o}e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \ \ln\left(\frac{p_{o}}{p}\right) = \frac{Mgh}{RT}, \ \ln\left(\frac{(x_{i})_{o}}{x_{i}}\right) = \frac{M_{i}gh}{RT}$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/моль; g – ускорение силы тяжести, м²/с; h – высота, м. Для условий эксперимента автора ($h \approx 0,2$ м, T = 1373 K) получаем в стационарном режиме для водорода и диоксида углерода:

/

Δ

$$\ln\left(\frac{\left(x_{\rm H_2}\right)_{\rm o}}{x_{\rm H_2}}\right) = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 \cdot 0,2}{8,314 \cdot 1373} = 3,44 \cdot 10^{-7},$$
$$\frac{\left(x_{\rm H_2}\right)_{\rm o}}{x_{\rm H_2}} = 1,000000344;$$
$$\ln\left(\frac{\left(x_{\rm CO_2}\right)_{\rm o}}{x_{\rm CO_2}}\right) = \frac{44 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 \cdot 0,2}{8,314 \cdot 1373} = 7,56 \cdot 10^{-6},$$
$$\frac{\left(x_{\rm CO_2}\right)_{\rm o}}{x_{\rm CO_2}} = 1,00000756.$$

Разница концентраций под «колпаком» по высоте исчезающе мала. Предположение автора об удержании водорода в верхних горизонтах реактора, да еще и в динамическом режиме, сомнительно, а оценка составов истекающих газов внизу «колпакового» устройства ошибочна. Нельзя разницу концентраций газов по высоте «колпака» объяснять и разными скоростями их фильтрации через слой углеродных гранул. Следует полагать равными составы газовой смеси и газа в верхних горизонтах «колпака». Это тем более вероятно, что в предлагаемых авторами «колпаковых» устройствах [11, 12] из-за постоянной подпитки системы парами воды имеет место проточная газовая атмосфера. Утверждение автора о преобладающем «...восстановлении оксидов атомарным (?) водородом, регенерируемым углеродистым восстановителем парами воды...» следует объяснять другими причинами.

В настоящей работе излагаются особенности процессов восстановления магнетита в закрытой системе «Fe₃O₄ – C(избыток) – H₂O» при нагревании с изотермическими выдержками. В соответствии с правилом фаз Гиббса получающиеся равновесные системы при заданном давлении имеют одну степень свободы и состав равновесной газовой фазы полностью определяется температурой. В расчетах варьировалось количество оксида и паров воды в исходной системе. Это позволило оценить важнейшие параметры процессов восстановления: состав получающегося водяного газа, его объем при заданном давлении, соотношение восстановительных способностей CO и H₂, количество продуктов восстановления и расход углерода.

Параметры получающихся систем оценивались расчетами с использованием констант равновесия [13 – 17] реакций водяного газа, газификации углерода, восстановления оксидов и реакций диссоциации H_2O и CO_2 ($\Delta r G_T^\circ$, Дж):

$$C + H_2O = CO + H_2,$$

$$\Delta_r G_T^{\circ}(1) = 135\ 560 - 144, 235T;$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2,$$

$$\Delta_r G_T^{\circ}(2) = -10\ 0.34 - 38, 635T \ln T + 271, 78T;$$
(1)
(2)

$$Fe_{3}O_{4} + H_{2} = 3FeO + H_{2}O,$$
 (3)

$$\Delta_r G_T^{-}(3) = 25\ 546 - 38,635T\ln T + 238,315T;$$

$$C + CO_2 = 2CO,$$

$$\Delta_r G_T^{\circ}(4) = 172\ 140 - 177, 7T;$$
(4)

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2,$$

$$\Delta_r G_T^{\circ}(5) = -36\ 580 + 33,465T;$$
 (5)

$$FeO + CO = Fe_{\alpha} + CO_{2},$$

$$_{r}G_{T}^{\circ}(6) = -21\ 785 + 25T,\ T < 1185\ \text{K};$$
 (6)

FeO + H₂ = Fe_{$$\alpha$$} + H₂O,
 $G_x^{\circ}(7) = 14\ 799 - 8.465T,\ T < 1185$ K: (7)

$$2H_2O = 2H_2 + O_2,$$

 $G_T^{\circ}(8) = 492\ 230 - 108.24T;$ (8)

$$2CO_2 = 2CO + O_2,$$

$$\Delta_r G_T^{\circ}(9) = 565\ 390 - 175,17T.$$
(9)

В работах [1,2] равновесные параметры систем «H₂ – $-H_2O - CO - CO_2 - C$ » определены расчетом совместных равновесий двух независимых из трех реакций (1), (4) и (5). Результаты расчетов возможных составов водяного газа представлены поверхностью пространственной диаграммы « $T-x_{\rm CO}-x_{\rm H_2}$ » (рис. 1) и графиком изотермических сечений этой диаграммы. Изотермы определяются нелинейным уравнением

$$x_{\rm H_2} = \frac{1 - x_{\rm CO} - \frac{x_{\rm CO}^2}{K_4}}{1 + \frac{x_{\rm CO}}{K_1}}$$
(10)

и соединяют точку с координатами $x_{\rm CO} = 0, x_{\rm H_2} = 1$ с точками, координаты которых определяют состав рав-



Рис. 1. Возможные соотношения между концентрациями H₂ и CO в водяном газе, равновесном с углеродом

Fig. 1. Possible correlations between concentrations of H_2 and CO in water gas in equilibrium with carbon

исходное со

новесного газа в двухкомпонентной двухфазной системе «CO-CO $_2-$ C». При T > 850 К можно с достаточной достоверностью соотношения между $x_{\rm H_2}$ и $x_{\rm CO}$ записать с помощью линейных уравнений

$$\frac{x_{\rm CO}}{1 - x_{\rm H_2}} = \frac{x_{\rm CO}^{\circ}}{1}, \ 1 - x_{\rm H_2} = \frac{x_{\rm CO}}{x_{\rm CO}^{\circ}}, \ x_{\rm H_2} = 1 - \frac{1}{x_{\rm CO}^{\circ}} x_{\rm CO}, \ (11)$$

где x_{CO}^{o} – концентрация, определяемая равновесием системы «С-СО-СО₂».

В присутствии углерода при T > 1100 К (рис. 2, линия 7) в равновесном с углеродом водяном газе сумма концентраций восстановителей ($x_{CO} + x_{H_2}$) близка к единице, т. е. водяной газ характеризуется высоким восстановительным потенциалом. Соотношение концентраций Н₂ и СО может быть любым и многообразие возможных составов водяного газа в контакте с углеродом предполагает необходимость решения практической задачи создание газовой атмосферы нужного состава. Самым простым из практически реализуемых является способ нагревания паров воды в контакте с углеродом. В этом случае реакция газификации (1) инициирует протекание реакции водяного газа (5) и реакции диссоциации

$$2CO \to CO_2 + C \tag{4*}$$



Рис. 2. Возможные параметры равновесия систем $(H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C)$:

линии 1-8 определяют все возможные соотношения концентраций Н, и СО при T = 800 (1), 850 (2), 900 (3), 917 (4), 955 (5), 1000 (6), 1100 (7), 1700 К (8); линия NM определяет состояния, получающиеся при нагревании исходной смеси «H₂O - C»

> Fig. 2. Possible equilibrium parameters of the systems $"H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C":$

lines 1 - 8 determine all possible ratios of H₂ and CO concentrations at T = 800(1), 850(2), 900(3), 917(4), 955(5), 1000(6), 1100(7),1700 K (8); line NM determines the condition resulting at heating of initial mixture " $H_2O - C$ "

с образованием сажистого углерода. Расчет результатов протекания трех реакций (1), (4*) и (5) связан с определением параметров совместного равновесия двух независимых реакций, например:

$$2CO = C + CO_{2}$$

исходное состояние – –
равновесное состояние $(y - 2s)$ s

 $C + H_2O = CO + H_2$ $b_0 -$ исходное состояние b_{o} — равновесное состояние $(b_{o} - y)$ (y - 2s)

Здесь во второй строке после уравнений реакций учитывается вклад каждой из реакций газификации в «расход» углерода:

 $-y = n_{C}(1)$ – количество углерода, вступившего в реакцию (1);

 $-s^* = n_C(4^*)$ – количество углерода, получившегося по реакции (4^{*}).

Равновесное состояние « $H_2(a) - H_2O(b) - CO(c) -$ - O₂ (*d* моль) - С» определяется следующими соотношениями при P = 1 атм:

$$K_1 = \frac{y(y-2s)}{(b_0 - y)\Sigma}, \ K_4 = \frac{(y-2s)^2}{s\Sigma}, \ \Sigma = b_0 + y - s$$

Из решения этой системы уравнений вытекает связь между количеством образовавшегося сажистого и газифицированного углерода:

$$s = \frac{y}{2} - \frac{y^2}{\frac{4K_1}{K_4}(b_0 - y) + 2y}, \quad \frac{K_1}{K_4} = K_5.$$

В расчетах величин s, y и состава равновесной газовой фазы

$$x_{H_2} = \frac{y}{\Sigma}, x_{H_2O} = \frac{b_o - y}{\Sigma}, x_{CO} = \frac{y - 2s}{\Sigma}, x_{CO_2} = \frac{s}{\Sigma}$$

есть такая особенность - соотношение между вычисленными для разных температур концентрациями *x*_н, и *x*_{со} должно удовлетворять уравнению (10) или (11) в зависимости от требуемой точности вычислений. В табл. 1 приведены результаты расчетов составов водяного газа, получающегося при нагревании до 850 - 1500 K смеси «H₂O($b_0 = 1 \text{ моль}$) – C(избыток)». Для любого другого исходного количества водяных паров пропорционально изменяются количество газов и расход углерода, а концентрации H2 и CO определяются политермической кривой NM (рис. 2). Точка N характеризует исходную систему «H₂O - C», а точка M - газовую смесь « $H_2(\sim 50) - CO(\sim 50$ мол. %)» со следами H_2O и СО₂, получающуюся при нагревании до температур выше 1100 К. Суммарный «расход» углерода $\sum n_{c} = y - s^{*}$

Таблица 1

Параметры равновесия систем « $H_2(a) - H_2O(b) - CO(c) - CO_2(d \text{ моль}) - C$ », получающихся при нагревании исходной смеси « $H_2O(1 \text{ моль}) - C$ », P = 1 атм

Table 1. Equilibrium parameters of the systems " $H_2(a) - H_2O(b) - CO(c) - CO_2(d \text{ mol}) - C$ ",
resulting at heating of starting mixture "H ₂ O (1 mol) – C ", <i>P</i> = 1 atm

Т, К	850	900	917	955	1000	1100	1300	1500
$y = n_{\rm C}(1)$	0,6265	0,7265	0,7582	0,8231	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
$s^* = n_{\rm C}(4^*)$	0,24760	0,23280	0,21990	0,17890	0,12070	0,03270	0,00210	0,00023
$\sum n_{\rm C} = y - s^*$	0,3789	0,4937	0,5383	0,6442	0,7653	0,9313	0,9939	0,9990
а, моль	0,6265	0,7265	0,7582	0,8231	0,8860	0,9640	0,9960	0,9993
<i>b</i> , моль	0,3735	0,2735	0,2418	0,1769	0,1140	0,0360	0,0040	0,0007
С, МОЛЬ	0,1313	0,2608	0,3184	0,4652	0,6447	0,8986	0,9918	0,9988
d, моль	0,24760	0,23280	0,21990	0,17890	0,12070	0,03270	0,00210	0,00023
∑, моль	1,3789	1,4936	1,5383	1,6441	1,7654	1,9313	1,9939	1,9991
<i>V</i> , л	96,11	110,23	115,70	128,80	144,80	174,20	212,60	245,90
x	0,4543	0,4864	0,4929	0,5007	0,5019	0,4991	0,4994	0,4999
x _{H₂O}	0,2709	0,1831	0,1573	0,1076	0,0646	0,0186	0,0021	0,0004
x _{co}	0,0953	0,1746	0,2069	0,2829	0,3652	0,4653	0,4974	0,4996
x _{CO2}	0,1795	0,1559	0,1429	0,1088	0,0683	0,0170	0,0011	0,0001
$(\lg p_{O_2})_{B\Gamma}$	-25,04	-23,76	-23,37	-22,60	-21,84	-20,57	-18,89	-17,68
$(\lg p_{O_2})_{Fe_3O_4}$	- 25,53	-23,43	-22,76	-21,37	-19,84	-16,87	-12,21	-8,71
$(\lg p_{O_2})^*$	-24,41	- 23,14	-22,76	-21,99	- 21,24	-19,97	- 18,30	- 17,14
Π р и м е ч а н и е. (lg p_0) [*] – кислородный потенциал системы CO ₂ – CO – C.								

определяется затратами на газификацию парами воды и величиной получившегося сажистого углерода и не превышает исходного количества паров воды (рис. 3).

Проанализируем теперь процессы, протекающие при нагревании исходной системы «Fe₃O₄ – - H₂O – C(избыток)». Количественно окислительновосстановительные свойства газовой фазы оцениваются кислородным потенциалом $\pi = RT \ln p_{O_2}$ [13 – 18]. Уравнения для lg(p_{O_2} , атм) газовой смеси, содержащей пары воды или(и) диоксид углерода, получаются из анализа равновесия реакций диссоциации H₂O и CO₂ [1 – 3]:

$$\lg\left[p_{O_{2}}, \text{ arm}\right] = 2\lg\left(\frac{x_{H_{2}O}}{x_{H_{2}}}\right) + \lg K_{p}(8) =$$
$$= 2\lg\left(\frac{x_{H_{2}O}}{x_{H_{2}}}\right) - \frac{25\ 708}{T} + 5,653; \tag{12}$$

$$lg[p_{O_2}, a_{TM}] = 2 lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) + lg K_p(9) =$$
$$= 2 lg\left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}}\right) - \frac{29\ 529}{T} + 9,149.$$
(13)

Термодинамическая прочность оксида Fe₃O₄ [14]

$$2 \text{Fe}_{3}\text{O}_{4} = 6 \text{FeO} + \text{O}_{2},$$
$$\Delta r G_{r}^{\circ} = 545\ 323 - 77,27T \ln T + 369,39T$$

количественно оценивается величиной кислородного потенциала $\lg(p_{O_2})_{Fe_3O_4}$.

Из сравнения $\lg(p_{O_2})_{Fe_3O_4}$ с потенциалом системы «CO-CO₂-C» ($\lg p_{O_2}$)* следует, что Fe_3O_4 восстанавливается при 917 К (табл. 1, рис. 4). Из сравнения величин $\lg(p_{O_2})_{Fe_3O_4}$ с потенциалами системы «H₂-H₂O-CO--CO₂-C» ($\lg p_{O_2}$)_{ВГ} следует, что Fe_3O_4 начинает восстанавливаться при более низкой температуре и это следует объяснять присутствием водорода.

Термодинамический анализ системы «Fe₃O₄ – H₂O – C(избыток)» базируется на вышеприведенной информации и результатах ранее опубликованных исследований [3, 19]. Параметры равновесия оксидов железа с водяным газом и углеродом можно представить поверхностью пространственной диаграммы в координатах $T-x_{\rm CO}-x_{\rm H_2}$ (рис. 5) и проекцией линий этой поверхности на координатную плоскость $x_{\rm CO}-x_{\rm H_2}$ (рис. 6). Наложением рис. 2 и 6 получается рис. 7 – только по достижении температуры, соответствующей точке *K*, должно





у – количество газифицированного углерода по реакции (1); количество образовавшегося сажистого углерода, реакция (4^{*}); $\sum n_{\rm C}$ – суммарное количество газифицированного углерода;

s – количество газифицированного углерода по реакции (4) при нагревании системы «СО₂ (1 моль) – С»

Fig. 3. Quantity of gasified carbon at heating of the system "H₂O (1 mole) – C":

y – amount of carbon gasified by reaction (1); s^* – amount of formed black carbon, reaction (4^{*}); $\sum n_{\rm C}$ – total amount of gasified carbon; s – amount of carbon gasified by reaction (4) at heating of the system " $CO_2(1 \text{ mole}) - C$ "

начаться восстановление Fe₃O₄. Для определения этой температуры необходимо рассчитать параметры совместного равновесия трех независимых реакций из множества возможных, например (1) - (3):

$$Fe_{3}O_{4} + CO = 3 FeO + CO_{2}$$

$$e_{0} - - -$$

$$c \quad d$$

$$(y-x) \quad x$$

x



Рис. 4. Параметры равновесия систем «Fe – O – C»: $AB - \langle Fe_3O_4 - CO - CO_2 - C \rangle$; $BC - \langle FeO_{1+x} - CO - CO_2 - C \rangle$; $CD - \langle \operatorname{Fe}_{\alpha}(C) - \operatorname{CO} - \operatorname{CO}_{2} - C \rangle; DE - \langle \operatorname{Fe}_{\gamma}(C) - \operatorname{CO} - \operatorname{CO}_{2} - C \rangle$

Fig. 4. Equilibrium parameters of the systems "Fe - O - C": line AB - "Fe₃O₄ - CO - CO₂ - C", BC - "FeO_{1+x} - CO - CO₂ - C", $CD - "Fe_{\alpha}(C) - CO - CO_2 - C", DE - "Fe_{\gamma}(C) - CO - CO_2 - C"$

$$Fe_{3}O_{4} + H_{2} = 3 FeO + H_{2}O$$

$$e_{o} - - b_{o}$$

$$a - b$$

$$(y-z) - (b_{o} - y + z)$$

$$C + H_{2}O = H_{2} + CO$$

$$b_{o} - - -$$

$$b - a - c$$

$$(b_{o} - y + z) - (y - z) - (y - z)$$

В первой строке после уравнений реакций приведены числа молей в исходном состоянии (углерод в избытке), во второй строке – числа молей газов в равновесном состоянии. В третьей строке – числа молей газов в равновесном состоянии с учетом расхода паров







Рис. 6. Проекции линий и изотерм диаграммы фазовых равновесий в системах «оксиды железа – $H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ »: области (Fe₃O₄ + C) – x_{CO} и x_{H_2} при температурах ниже 917 K; (FeO + C) – x_{CO} и x_{H_2} при 850 – 955 K; (Fe_a + C) – x_{CO} и x_{H_2} до 1011 K

Fig. 6. Projections of lines and isotherms of diagram of phase equilibria in systems "iron oxides $-H_2 - H_2O - CO - CO_2 - C$ ": zones (Fe₃O₄ + C) $-x_{CO}$ and x_{H_2} at temperatures below 917 K; (FeO + C) $-x_{CO}$ and x_{H_2} at 917 – 955 K; (Fe_a + C) $-x_{CO}$ and x_{H_2} at temperatures over 955 K

воды и углерода (y), реакция (1), расхода монооксида углерода (x), реакция (2) и расхода водорода z, реакция (3). Величины x и z определяют количество восстановленного до FeO оксида Fe₃O монооксидом CO и водородом. Параметры равновесия определяются следующими уравнениями:

$$\Sigma = n_{\rm H_2} + n_{\rm H_2O} + n_{\rm CO} + n_{\rm CO_2} =$$

= $(y - z) + (b_{\rm o} - y + z) + (y - x) + x = b_{\rm o} + y;$ (14)

$$x_{\rm CO} = \frac{y - x}{b_{\rm o} + y}, \ x_{\rm CO_2} = \frac{x}{b_{\rm o} + y},$$
(15)

$$x_{\rm H_2} = \frac{y-z}{b_{\rm o}+y}, \ x_{\rm H_2O} = \frac{b_{\rm o}+z-y}{b_{\rm o}+y};$$
 (13)

$$K_{1} = \frac{(y-x)(y-z)}{(b_{0}+y)(b_{0}+z-y)}P,$$

$$K_{2} = \frac{x}{y-x}, K_{3} = \frac{b_{0}+z-y}{y-z}.$$
(16)

Решив систему этих уравнений для P = 1 атм, получаем:

$$y = \frac{b_{\rm o}}{N}, \ x = \frac{K_2}{(1+K_2)N} b_{\rm o},$$

$$z = \left(\frac{1}{N} - \frac{1}{1+K_3}\right) b_{\rm o} = \frac{(1+K_3) - N}{N(1+K_3)} b_{\rm o}.$$
(17)



Рис. 7. Изменение состава газовой фазы при нагревании различных количеств Fe₃O₄ в контакте с парами воды и углеродом

Fig. 7. Changes in composition of the gas phase when heated different amounts of Fe_3O_4 in contact with water vapour and carbon

В этих соотношениях зависящая от температуры и давления величина

$$N = \frac{P}{(1+K_2)K_3K_1} - 1.$$
(18)

Реакции газификации углерода протекают с увеличением количества газов, поэтому при постоянном давлении увеличивается объем системы

$$V = \frac{(b_0 + y)RT}{P}.$$
 (19)

Результаты расчетов по уравнениям (17) - (19) для частного случая (1 моль H₂O и давление 1 атм) приведены в последнем столбце табл. 2 и на рис. 7. Точки на политермической кривой *NK* определяют количественные характеристики возможных равновесных состояний, получающихся после изотермических выдержек при температурах ниже $T_{\kappa} = 880$ К.

Таким образом, на *первом этапе* нагревания исходной системы (точка N на рис. 7) по реакции газификации (1) расходуется 0,6875 моля углерода и образуется 0,2429 моля сажистого углерода по реакции диссоциации СО (4^{*}). При увеличении в исходной системе паров воды ($b_0 > 1$), количество газифицированного углерода и компонентов газовой фазы растет прямо пропорционально b_0 . Восстановление оксида Fe₃O₄ в образующемся водяном газе начинается при 880 K, а концентрации компонентов получившейся при 880 K газовой фазы соответствуют равновесию пяти возможных реакций (1) – (5) (табл. 3).

Таблица 2

Параметры систем, получающихся при нагревании системы «Fe₃O₄ – H₂O (*b*₀ = 1 моль) – C», *P* = 1 атм

Table 2. Parameters of the systems, resulting at heating of the system "Fe₃O₄ – H₂O($b_0 = 1 \text{ mol}$) – C", P = 1 atm

Т, К	850	860	870	880	~880**	
$y = n_{\rm C}(1)$	0,6265	0,6472	0,6675	0,6875	_	
$s^* = n_{\rm C}(4^*)$	0,2476	0,2474	0,2458	0,2429	_	
$\sum n_{\rm C} = y - s^*$	0,3789	0,3998	0,4217	0,4446	_	
$(\sum n_{\rm C})^{**}$	_	_	_	_	~0,4446	
<i>x</i> **	_	_	_	_	0,2422	
Z ^{**}	_	—	_	—	-0,2422	
а, моль	0,6265	0,6472	0,6675	0,6875	0,6875	
b, моль	0,3735	0,3528	0,3325	0,3125	0,3125	
с, моль	0,1313	0,1524	0,1758 0,201		0,2017	
<i>d</i> , моль	0,2476	0,2474	0,2458	0,2429	0,2429	
Σ	1,3789	1,3998	1,4217	1,4446	1,4446	
<i>V</i> , л	96,1	98,7	101,4	104,4	104,4	
x_{H_2}	0,4543	0,4624	0,4695	0,4759	0,4749	
x _{H2O}	0,2709	0,2520	0,2339	0,2163	0,2163	
x _{co}	0,0953	0,1089	0,1237	0,1396	0,1399	
x _{CO2}	0,1795	0,1767	0,1729	0,1682	0,1689	
$n_{\rm Fe_3O_4}(\rm CO)$	_	_	-	_	0,2422	
$n_{\mathrm{Fe_3O_4}}(\mathrm{H_2})$	-	_	-	_	-0,2422	
$\sum n_{\mathrm{Fe_3O_4}}$	-	-	-	-	0	

П р и м е ч а н и е. Последний столбец – параметры получающейся системы при температуре, на доли градуса превышающей 880 К.

Установившееся при ~880 К равновесие

«Fe₃O₄(
$$e_0$$
 моль) – FeO(следы) – H₂(0,6875) –
- H₂O(0,3125) – CO(0,2017) – CO₂(0,2429) – C» (20)

можно нарушить повышением температуры.

Второй этап – восстановление Fe_3O_4 до «FeO» протекает при 880 – 917 К. Изменения параметров системы в этом интервале температур определяются расчетами совместного равновесия тех же трех независимых реакций (1) – (3). Решается система трех уравнений:

$$K_{1} = \frac{(c_{1} + y - x)(a_{1} + y - z)}{(b_{1} - y + x)(\Sigma_{1} + y)}P,$$

$$K_{2} = \frac{d_{1} + x}{c_{1} + y - x}, K_{3} = \frac{b_{1} + z - y}{a_{1} + y - z},$$

где a_1, b_1, c_1, d_1 и Σ_1 – количество газов после первого этапа. Для частного случая P = 1 атм и неизменяющегося количества водорода $(a_1 + b_1) = 1$ моль получаем:

$$y = \frac{A\Sigma_{1} - (c_{1} + d_{1})}{1 - A}, \quad x = \frac{K_{2}(c_{1} + y) - d_{1}}{1 + K_{2}},$$

$$z = \frac{K_{3}a_{1} - b_{1} + (1 + K_{1})y}{1 + K_{3}},$$

$$x_{CO} = \frac{c_{1} + y - x}{\Sigma_{1} + y}, \quad x_{CO_{2}} = \frac{d_{1} + x}{\Sigma_{1} + y},$$

$$x_{H_{2}} = \frac{a_{1} + y - z}{\Sigma_{1} + y}, \quad x_{H_{2}O} = \frac{b_{1} - y + z}{\Sigma_{1} + y}.$$
(21)

В этих соотношениях зависящая от температуры величина

$$4 = (1 + K_2)K_3K_1.$$
(22)

Результаты расчетов представлены в табл. 3 (столбцы 2-6), а линией *KB* на рис. 7 показано изменение концентраций H₂ и CO в равновесной газовой фазе.

Отметим отличие восстановления Fe_3O_4 до «FeO» в атмосфере водяного газа от восстановления в системе « Fe_3O_4 -CO-CO₂-C» [1, 20] (рис. 4, 8). В смеси CO-CO₂ с концентрацией $x_{CO} = 0,419$ восстановление начинается и заканчивается при постоянной температуре 917 К с получением вюстита (нестехиометрического оксида $FeO_{1,092}$) (точка *B* на рис. 4). В интервале температур 917 – 955 К вюстит $FeO_{1,092}$ восстанавливается до $FeO_{1,054}$ (точка *C* на рис. 4, 8). При температуре 955 К вюстит $FeO_{1,054}$ восстанавливается до железа с небольшой, ~0,001 % (по массе) концентрацией углерода.

В более сложной системе (20) оксид Fe₃O₄ начинает восстанавливаться при 880 К с образованием



Рис. 8. Область гомогенности вюстита и изменение его состава при восстановлении $\operatorname{Fe_3O_4}$: $-\lg[p_{O_2}, \operatorname{atm}] = 21 \ (1); 23 \ (2); 25 \ (3)$

Fig. 8. Homogeneity range of wustite and change in its composition at Fe_3O_4 reduction: $-lg[p_{O_4}, atm] = 21$ (1), 23 (2), 25 (3)

Таблица З

Параметры систем, получающихся при изотермических выдержках 880 – 917 К исходной системы «Fe₃O₄(e₀ моль) – H₂(0,6875) – H₂O (0,3125) – CO (0,2017) – CO₂(0,2429) – C»

<i>Т</i> , К	~880	890	900	910	917	~955	~955
1	2	3	4	5	6	7	8
$\sum n_{\rm C}$	0,4469	0,7427	1,4071	3,9320	78,152	17,77	257
x	0,2422	0,4130	0,7953	2,2575	45,3559	14,1	368,7
Z	-0,2422	0,0761	0,7612	3,3069	77,5417	-0,082	~0
а	0,6871	0,6667	0,6459	0,6251	0,6103	0,6996	0,69957
b	0,3129	0,3333	0,3541	0,3749	0,3897	0, 3004	0,30043
С	0,2025	0,3292	0,6119	1,6745	32,7960	54,236	199,5
d	0,2422	0,4130	0,7953	2,2575	45,3559	41,686	153,3
$\sum n_i$	1,4447	1,7427	2,4072	4,9320	79,1520	96,922	353,8
<i>V</i> , л	104,4	127,18	177,65	368,3	5952	7586	28700
<i>x</i> _{H2}	0,4749	0,3825	0,2684	0,1267	0,0077	0,0072	0,0019
x _{H2O}	0,2163	0,1913	0,1471	0,0760	0,0049	0,0031	0,00082
x _{co}	0,1399	0,1892	0,2542	0,3395	0,4143	0,5596	0,5643
x _{CO2}	0,1689	0,2369	0,3304	0,4577	0,5731	0,4301	0,4330
n _{Fe₃O₄}	0*	0,4891*	1,5565*	5,5645*	122,9*	_	368,7**
n _{FeO}	0*	1,4673*	4,6695*	16,6935*	368,7*	_	368,7**

Table 3. Parameters of the systems resulting at isothermal holding at 880 – 917 K of the system "Fe₃O₄(e_0 mol) – H₂(0,6875) – H₂O (0,3125) – CO (0,2017) – CO₂(0,2429) – C"

Примечание. В столбце 8 – параметры после изотермической выдержки при ~955 К получившейся после третьего этапа системы «FeO_{1,054}(368,7) – $H_2(0,69957) - H_2O(0,30047) - -CO(54,236) - CO_2(41,686 моль) - C».$

* – восстановлено Fe₃O₄ (x + z) и получено FeO 3(x + z).

** – восстановлено FeO и получено Fe.

FeO_{1,082} (точка *K* на рис. 7, 8) [21 – 28]. И только при дальнейшем нагревании от 880 до 917 К оксид Fe₃O₄ продолжает восстанавливаться, при этом нестехиометрия вюстита увеличивается с 1,082 до 1,092 (вдоль линии *KB* на рис. 8). Изменяются и количество веществ, и концентрация компонентов газовой фазы (табл. 3, столбцы 2 – 6). Концентрация H₂ и H₂O уменьшается практически до нуля. Из результатов расчетов следует, что весь регенерируемый по реакции (1) водород расходуется на восстановление, тогда как регенерируемый по реакциям (1) и (4) монооксид CO накапливается. При любой температуре в интервале 880 – 917 К оксид Fe₃O₄ восстанавливается монооксидом CO (рис. 9). Объясняется это тем, что при 850 – 917 К в изменяющейся газовой атмосфере системы до наступления рав-

новесия фактическое соотношение $\left(\frac{x_{\rm CO}}{x_{\rm CO_2}}\right)_{\phi a \kappa \tau}$ меньше

константы равновесия реакции (2)

$$\Delta_r G_T(2) = RT \left[\ln \left(\frac{x_{\rm CO}}{x_{\rm CO_2}} \right)_{\rm dakr} - \ln K_2 \right] < 0,$$

поэтому Fe₃O₄ восстанавливается монооксидом углерода. До температуры 888 К восстановительная способность водорода равна нулю, так как

$$\Delta_r G_T(3) = RT \left[\ln \left(\frac{x_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}}{x_{\mathrm{H}_2}} \right)_{\mathrm{фakr}} - \ln K_3 \right] > 0.$$

При $T > 888 \text{ K} \Delta r G_T(3) < 0$ и Fe₃O₄ восстанавливается и водородом (рис. 9), а при 917 K доля оксида Fe₃O₄, восстановленного водородом, составляет

$$\frac{77,5417}{77,5417+45,3559} = 0,631$$
 (или 63,1 %).

Соотношение восстановительных способностей H_2 и СО повышается от нуля при 888 К до 1,71 при 917 К.

Общее количество восстановленного Fe_3O_4 при 917 К составляет 123 моль. Это возможно лишь при многократной регенерации восстановителей H_2 и СО по реакциям газификации. Общий расход углерода составляет 78,152 моль, а удельный расход 78,152/122,9 = = 0,6359 моль/моль или 0,0330 кг/кг оксида.



Рис. 9. Количество FeO, восстановленного монооксидом CO (3*x*) и водородом (3*z*) при нагревании системы «Fe₃O₄ – FeO – H₂O (*b*₀ моль) – C», *P* = 1 атм, исходное количество воды: *I* – *b*₂ = 0,014; *2* – 1; *3* – 2; *4* – 3 моль, 3*x* = 3*z* при температуре ~902 К, 3*z* = 0 при температуре ~888 К

Fig. 9. Quantity of FeO reduced by monoxide CO (3*x*) and hydrogen (3*z*) at heating of the system "Fe₃O₄ – FeO – H₂O (b_0 mol) – C", P = 1 atm, initial quantity of water:

 $1 - b_0 = 0.014$; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3 mole; 3x = 3z at the temperature ~902 K, 3z = 0 at ~888 K

Таким образом, для восстановления ~123 моль оксида Fe_3O_4 нагреванием до 917 К закрытой системы « $Fe_3O_4 - H_2O - C$ » при давлении 1 атм достаточно одного моля паров воды.

Третий этап – нагревание получившейся после второго этапа системы

Таблица 4

Параметры восстановления вюстита при различных е

Table 4. Reduction parameters of wustite at different e_{0}

<i>е</i> _о , моль	0,4891	1,5565	5,5645	122,9
<i>Т</i> , К	$890 \rightarrow 922$	$900 \rightarrow 938$	$910 \rightarrow 949$	917→954,87
$\sum n_{\rm C}$	0, 4159	1,2354	4,2709	$s \approx 257$
x	0,1178	0,3856	1,3430	368,7
Ζ	0,3693	1,1746	3,1938	~0
<i>а</i> ₄ , моль	0,7132	0,7067	0,7022	~0
$b_4^{}$, моль	0,2868	0,2963	0,2978	~0
<i>с</i> ₄ , моль	0,6272	1,4618	4,6024	199,5
d_4 , моль	0,5308	1,1806	3,6005	153,3
Σ_4	2,1581	3,6423	9,2029	353.8
<i>V</i> , л	163,3	280,2	716,1	28 700
<i>x</i> _{H₂}	0,3305	0,1940	0,0763	~0
x _{H2O}	0,1329	0,0805	0,0324	~0
x _{co}	0,2906	0,4013	0,5001	0,5643
x _{CO₂}	0,2459	0,3241	0,3912	0,4330
$\sum n_{\rm Fe}$	1,4673	4,6695	16,6935	368,7

от ~917 до ~955 К. Вюстит, восстанавливающийся до железа при 955 К, имеет состав FeO_{1,054} (рис. 8) [24 – 28]. При нагревании вюстита FeO_{1,092} от температуры 917 до 955 К происходит уменьшение нестехиометрии с 1,092 до 1,054, изменяются и концентрация и количество компонентов газовой смеси, расходуется углерод. Полная оценка этого процесса требует сложных расчетов, который невозможен без дополнительной информации о соотношении состава вюстита, температуры и $-\lg(p_{O_2})$ [17]. Возможна упрощенная количественная оценка изменения параметров перехода системы

«FeO_{1,092} (368,7 моль) –
$$H_2(a_2) - H_2O(b_2) - CO(c_2) - - CO_2(d_2) - CO_2(d_2) - C \gg$$

при изотермической выдержке ~955 К в состояние

«FeO_{1,054} (368,7 моль) –
$$H_2(a_3) - H_2O(b_3) - O(c_3) - CO_2(d_3) - C$$
».

При выполнении расчетов учитывалось следующее. Восстановление вюстита $FeO_{1,092}$ (точка *B*) до $FeO_{1,054}$ (точка *C* на рис. 7) протекает в системе с незначительными количествами H₂ и H₂O. Изменение газовой фазы при восстановлении вюстита в результате повышения температуры определяется линией *BC*, практически совпадающей с осью координат, т. е. заметно увеличивается концентрация CO и уменьшается концентрация CO₂. Это возможно лишь при существенном возрастании роли реакции газификация углерода диоксидом CO₂ (4).

В результате всех возможных реакций изменятся количество газов:

$$a_3 = a_2 + \Delta a_3, b_3 = b_2 + \Delta b_3, c_3 = c_2 + \Delta c_3, d_3 = d_2 + \Delta d_3.$$

С учетом материального баланса по водороду имеем:

$$a_3 + b_3 = a_2 + b_2 = 1$$
 моль, $\Delta a_3 = -\Delta b_3$

Из материального баланса по кислороду для реакций восстановления (7) и (6):

$$\text{(26,3158FeO}_{1,092} + \text{H}_2 = 26,3158\text{FeO}_{1,054} + \text{H}_2\text{O}\text{)},$$

$$\text{(26,3158FeO}_{1,092} + \text{CO} = 26,3158\text{FeO}_{1,054} + \text{CO}_2\text{)},$$

следует

$$(b_3 + c_3 + 2d_3) = (b_2 + c_2 + 2d_2) + 368,7 \cdot (1,092 - 1,054),$$

т. е. количество перешедшего в газовую фазу кислорода равно

368,7
$$\cdot$$
(1,092 – 1,054) = 14,01 моль = $\Delta b_3 + \Delta c_3 + 2\Delta d_3$.

Величины a_3, b_3, c_3 и d_3 должны удовлетворять константам равновесия реакций восстановления (6) и (7) при температуре ~955 К:

$$K_7 = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_2 + \Delta b_3}{a_2 + \Delta a_3} = 0,4293,$$
$$K_6 = \frac{d_3}{c_3} = \frac{d_2 + \Delta d_3}{c_2 + \Delta c_3} = 0,7686.$$

Решение системы полученных уравнений дает следующие параметры системы после третьего этапа:

$$\Delta a_3 = -0,0893, \Delta b_3 = 0,0893, \Delta c_3 = 21,44,$$

 $\Delta d_3 = -3,67$ моль;

$$a_3 = 0,6996, b_3 = 0,3004, c_3 = 54,236, d_3 = 41,686,$$

 $\Sigma_3 = 96,922$ моль;

$$x_{\rm H_2} = 0,0072, x_{\rm H_2O} = 0,0031, x_{\rm CO} = 0,5596,$$

 $x_{\rm CO_2} = 0,4301$ (табл. 3, столбец 7).

Расчеты расхода углерода и восстановительных способностей H_2 и СО по отношению к вюститу базируются на материальном балансе компонентов водяного газа, который составляется с учетом величин $a_2 = 0,6103, b_2 = 0,3897, c_2 = 32,796, d_2 = 45,3559,$

 $a_3 = 0,6996, b_3 = 0,3004, c_3 = 54,236, d_3 = 41,686$ моль, расхода H₂ и CO на восстановление z и x, количества газифицированного углерода y, а также CO₂ и CO, затраченных и полученных по реакции (4):

$$a_3 \approx a_2 - z, b_3 \approx b_2 + z, c_3 \approx c_2 - x + 2y, d_3 \approx d_2 + x - y.$$

Окончательно получаем: для расхода водорода $z = -\Delta a_3 \approx 0,0892$ моль; для расхода СО $x = \Delta c_3 + 2\Delta d_3 \approx 21,44 - 2 \cdot 3,67 = 14,1$ моль; для расхода углерода $y = (\Sigma n_C)_3 \approx \Delta c_3 + \Delta d_3 \approx 21,44 - 3,67 = 17,77$ моль; соотношение восстановительных способностей H₂ и СО близко к нулю. Вюстит восстанавливается только оксидом СО.

Проверка. Равновесные параметры системы при ~955 К вычислялись с использованием справочной информации для реакций (6) и (7). Определенные параметры соответствуют константам равновесия еще трех возможных в анализируемой системе реакций (1), (4) и (5):

$$K_5 = \frac{x_{\rm H_2O} x_{\rm CO}}{x_{\rm H_2} x_{\rm CO_2}} = \frac{0,0031 \cdot 0,5595}{0,0072 \cdot 0,4302} =$$

= 0,5600 (~0,5584 – справочные данные);

$$K_4 = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} = \frac{0,5595^2}{0,4302} = 0,7277 \ (\sim 0,7336);$$

$$K_1 = \frac{x_{H_2}x_{CO}}{x_{H_2O}} = \frac{0,0072 \cdot 0,5595}{0,0031} = 1,2995 \ (\sim 1,3136).$$

Вычисленный общий расход углерода на третьем этапе 17,7 моль можно получить и такими рассуждениями. Реакции восстановления и реакция водяного газа не изменяют количество углерода в газовой фазе. Лишь протекание реакций газификации может привести к изменению количества углерода в газовой фазе. Следовательно, общий расход углерода на третьем этапе можно определить по разности концентраций СО и СО₂ в конце и начале третьего этапа (табл. 3):

$$\begin{split} & \left(\Sigma n_{\rm C}\right)_3 = \left[\frac{V}{RT} \left(x_{\rm CO} + x_{\rm CO_2}\right)\right]_3 - \left[\frac{V}{RT} \left(x_{\rm CO} + x_{\rm CO_2}\right)\right]_2 \approx \\ & \approx \frac{7586}{0,082 \cdot 955} \cdot 0,9897 - \frac{5952}{0,082 \cdot 955} \cdot 0,9874 = 17,7 \text{ моль.} \end{split}$$

Из предположения о газификации углерода только диоксидом CO₂ и вычисленного расхода углерода17,7 моль следует, что образуется 35,4 моль CO. Расход этого газа на восстановление вюстита 14,1 моль. Следовательно, в системе накапливается 21,3 моль CO. Эта цифра почти совпадает с величиной $\Delta c_3 = 21,44$ моль, вычисленной с учетом реакции газификации (4). Пары воды практически не газифицируют углерод.

Четвертый этап. При изотермической выдержке ~ 955 К системы
полностью восстанавливается 368,7 моль вюстита FeO_{1,054}. Упрощенный расчет без учета нестехиометрии, газификации углерода парами воды и восстановления вюстита FeO_{1,054} водородом состоит в оценке равновесий двух реакций:

$$C + CO_{2} = 2CO FeO + CO = Fe + CO_{2}
d_{3} c_{3} c_{3} c_{3} d_{3}
(d_{3}-s+x) (c_{3}-x+2s) (c_{3}-x+2s) (d_{3}-s+x)$$

В первой строке после уравнений химических реакций – числа молей газов в состоянии, получившемся после третьего этапа; во второй строке – числа молей двух компонентов газовой фазы после завершения восстановления: s – количество затраченного углерода; 2s – количество СО, получившегося по реакции газификации (4); $x \approx 368,7$ моль – количество оксида СО, затраченного на восстановление (числа молей получившихся железа или диоксида СО₂).

Из системы трех уравнений

$$K_{6} = \frac{d_{3} - s + x}{c_{3} - x + 2s}, K_{4} = \frac{(c_{3} - x + 2s)^{2}}{(d_{3} - s + x)\Sigma_{4}},$$
$$\Sigma_{4} = n_{CO} + n_{CO_{2}} = c_{3} + d_{3} + s$$

определяется соотношение между s и x.

Окончательно получаем (табл. 3, столбец 8) для расхода углерода на газификацию

$$s = \frac{K_4 K_6 (c_3 + d_3) - c_3 + 368,7}{2 - K_4 K_6} \approx 271$$
 моль.

Количество газов в системе после завершения восстановления определяется с использованием баланса по кислороду

$$368.7 \cdot 1.054 + b_3 + c_3 + 2d_3 =$$

= $b_4 + (c_3 - x + 2s) + 2(d_3 - s + x).$

Вернемся ко второму этапу (табл. 3). В результате совокупности всех процессов в поэтапно нагреваемой закрытой системе создаются условия полного восстановления 122,9 моль Fe_3O_4 . При этом достаточно ввести в систему 1 моль паров воды. При уменьшении начального количества оксида в исходной системе « Fe_3O_4 ($e_o < 122,9$ моль) – $H_2O(1$ моль) – C(избыток)» не изменяются параметры начала восстановления (880 K), но изменяются при нагревании параметры промежуточных равновесных состояний (табл. 4, рис. 7).

Если $e_0 = 0,4891$ моль, Fe₃O₄ восстанавливается полностью до FeO_{1,085} при 890 K, FeO_{1,085} до FeO_{1,056} в интервале температур 890 – 922 K, FeO_{1,056} до FeO_{1,053} в интервале температур 922 – 955 К, FeO_{1,054} до Fe при 955 К. Изменение состава вюстита определяется линией *KK'L'C* (рис. 8).

Если $e_0 = 1,5565$ моль, Fe₃O₄ восстанавливается до FeO_{1,089} при 900 K, FeO_{1,089} до FeO_{1,056} в интервале температур 900 – 938 K, FeO_{1,056} до FeO_{1,053} в интервале температур 938 – 955 K, FeO_{1,053} до Fe при 955 K (линия *KK"L"C*).

Если $e_0 = 5,5645$ моль, Fe₃O₄ восстанавливается до FeO_{1,091} при 910 K, FeO_{1,091} до FeO_{1,055} при температурах 910 – 949 K, FeO_{1,055} до FeO_{1,054} в интервале температур 949 – 955 K, FeO_{1,053} до Fe при 955 K (линия *KK*^m*L*^m*C*).

Если $e_0 = 122,9$ моль, Fe_3O_4 восстанавливается до $FeO_{1,092}$ при 917 К, $FeO_{1,092}$ до $FeO_{1,054}$ в интервале температур 917 – 955 К, $FeO_{1,054}$ до Fe при 955 К (линия *KBC*). При этом затрачивается ~353,3 моль углерода. Минимальный удельный расход: 353,3/368,7 = = 0,958 моль/моль Fe или $0,958 \times 12/55,847 = ~0,21$ кг/кг железа.

Выводы. Технологически простым способом получения восстановительной по отношению к оксидам металлов газовой смеси является нагревание в контакте с углеродом водяного пара. Состав получающегося водяного газа определяется только температурой нагрева. При нагревании паров воды в контакте с углеродом в закрытой системе при давлении 1 атм до температур выше 1100 К получается газовая смесь газов-восстановителей с равными концентрациями $x_{\rm CO} = x_{\rm H_2} \approx 0,5$ со следами CO₂ и H₂O. Газификация углерода парами воды сопровождается процессом диссоциации CO с образованием сажистого углерода. Тем не менее, расход углерода (моль) равен количеству паров воды (моль).

Восстановление магнетита в закрытой системе «Fe₃O₄ – H₂O – C» начинается при 880 К и заканчивается в интервале температур 880 – 917 К в зависимости от соотношения количеств Fe₃O₄ и H₂O. Одного моля воды достаточно для восстановления ~123 моль Fe₃O₄ при изотермической выдержке ~917 К. Это объясняется своеобразной «восстановительно-газификационной каруселью», в результате которой весь получающийся водород H₂ расходуется на восстановление. Термодинамический анализ подтверждает существенное влияние водорода на восстановление оксидов железа [29 – 31].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Вяткин Г.П. Кузнецов Ю.С., Михайлов Г.Г., Качурина О.И. Термодинамика восстановления железа из оксидов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2017 – 346 с.
- Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Равновесие водяного газа с углеродом // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 15. № 4. С. 30 – 41.
- Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа // Металлы. 2014. № 2. С.10 – 15.
- Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Изменения окислительно-восстановительных свойств газовой фазы системы С – О₂ – H₂ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 6. С. 3 – 5.

- Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H₂O и CO₂ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 64 – 67.
- 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.
- Kitamura I., Shibata K., Takeda R. In-flight reduction of Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃ by Ar – H₂ and Ar – CH₄ plasma // ISIJ International. 1993. Vol. 33. No. 11. P.1150 – 1158.
- Теплов О.А. Кинетика низкотемпературного восстановления магнетитовых концентратов водородом // Металлы. 2012. № 1. С. 14 – 30.
- 9. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 11(79). С. 45 – 55.
- ДигонскийС.В. Карботермическое восстановление оксидного сырья в неравновесных химических системах // Технология металлов. 2008. № 8. С. 3 – 7.
- Пат. 2111271 РФ. Способ получения металлов из их сульфидов / С.В. Дигонский, Н.А. Дубинин, Е.Д. Кравцов; заявл. 22.10.96, опубл. 20.05.98. Бюл. изобретений. 1998. № 14.
- Патент 2033431 РФ. Способ получения металлов / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, В.Е. Горбовский; заявл. 02.04.91, опубл. 20.04.95. Бюл. изобретений.1991. № 11.
- Muan F., Osborn E. F. Phase eqilibria among oxides in steelmaking. – New-York: Pergamon Press, 1965. – 418 p.
- Kubaschewski O, Evans E.L., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. – New-York: Pergamon Press, 1967. – 338 p.
- Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
- 16. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
- Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – М.: ИД МИСиС, 2009. – 520 с.
- Mikelsons J. Degree of oxidation of iron in slag as a function of the oxygen partial pressure of the gas phase // Archiv Eisenhuttenwessen. 1982. Vol. 53. No. 6. S. 251–265.

- 19. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Ю.С. Кузнецов и др. Системный анализ процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа в присутствии углерода // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 10 – 13.
- 20. Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И., Чернуха А.С. Анализ фазовых равновесий в системе «оксиды железа – С – – СО – СО₂» // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2013. Т. 13. № 1. С. 6 – 13.
- Spenser P.J., Kubaschewski O. A thermodynamic assessment of the iron – oxygen system // Calphad. 1978. Vol. 2. No. 2. P. 147 – 167.
- Wriedth H.A. The Fe O (iron oxygen) system // J. Phas. Equil. 1991. Vol. 12. No. 2. P. 170 – 200.
- Sundman B. An assessment of the Fe O system // J. Phas. Equil. 1991. Vol. 12. No. 3. P. 127 – 140.
- 24. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦАН СССР, 1987. – 230 с.
- Darken L.S. Gurry R. The system iron oxygen. 1. The wustite field and related equilibria // J. Amer. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. P. 1398 – 1412; 1946. Vol. 68. P. 798 – 816.
- Vallet P., Carel C., Raccah P. Valenrs des grandeurs thermodynamiques de la wustite et de la magnetite solides // C. r. Acad. Sci., Paris, 1964. Vol. 258. P. 4028 – 4031.
- Vallet P., Raccah P. Sur les limites du domaine de la wustitesolide et le diagramme general qui en resulte // C. r. Acad. Sci., Paris, 1964. Vol. 258. P. 3679 – 3682.
- Vallet P., Raccah P. Contribution aléetude des proprieties thermodynamiques du protoxide de fersolide // Mem. Sci. Rev. Met. 1965. Vol. 62. No. 1. P. 1 – 29.
- Al Kahtany M.M., Rao Y.K. Reduction of magnetite with hydrogen. Part I: Intrinsic kinetics // Ironmaking Steelmaking. 1980. Vol. 7. No. 1. P. 49 – 58.
- Rao Y.K., Moinpour M. Reduction of hematite with hydrogen at modest temperatures // Met. Trans. 1983. Vol. 14B. No. 4. P. 711 – 723.
- Pineau A., Kanari N., Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H2. Pt. II: Low temperature reduction of magnetite // Thermochim. Acta. 2007. Vol. 456. P. 75 – 88.

Поступила в редакцию 5 мая 2018 г. После доработки 1 апреля 2019 г. Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 394-406.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF IRON OXIDES REDUCTION USING CARBON AND WATER VAPOUR

Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis was performed for complete reduction of iron oxide during heating the initial system $(Fe_3O_4(e_3 mol) - e_3O_4(e_3 mol))$ $-H_2O(b_1 \text{ mol}) - C(\text{excess})$ with isothermal exposure. By the nature of ongoing reactions, processes in the system can be divided into four stages. Carbon gasification by water vapor at temperatures below 880 K activates water gas reaction and CO dissociation to form black carbon. Composition of the resulting H₂ - H₂O - CO - CO₂ gas mixture depends only on the temperature. The consumption of carbon at 880 K is ~0,4446 moles on 1 mole of water. Reduction of Fe_3O_4 to wustite FeO_{1+x} with varying degrees of oxidation occurs in the temperature range 880 – 917 K. Hydrogen reduces oxide at temperatures above 888 K. The percentage part of a whole oxide Fe₃O₄ reduced by hydrogen into this temperature range increases from zero to ~63 %. The total number of Fe_3O_4 , reduced to wustite at 917 K is ~123 moles for 1 mole of water. It is possible only with repeated regeneration of reductants CO and H₂ according to the reactions of carbon gasification by water vapor and by dioxide CO_2 . The carbon expense is about 78 moles. Wustite $FeO_{1.092}$ formed at 917 K can be reduced by monoxide CO only at temperatures of 917 – 955 K to wustite $FeO_{1.054}$ with a lower degree of oxidation. Carbon is gasified only by dioxide CO_2 , the carbon expense is approximately 18 moles. When isothermal exposure is ~955 K, wustite is reduced to iron. Wustite can be reduced only by carbon monoxide. The carbon expense is approximately 257 mol. For full reduction of 123 mol of Fe_3O_4 in a mixture with an excess of carbon in a closed system at 1 atm, 1 mole of water is sufficient. The total carbon consumption is ~353 moles for obtaining 368 moles of Fe, or ~0.21 kg/kg iron.

Keywords: iron oxides, reduction, water gas, carbon, water vapors, carbon gasification, magnetite, wustite.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-394-406

REFERENCES

1. Vyatkin G.P. Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G., Kachurina O.I. Termodinamika vosstanovleniya zheleza iz oksidov [Thermodynamics of iron reduction from oxides]. Chelyabinsk: YuUrGU, 2017, 346 p. (In Russ.).

- Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Equilibrium of water gas with carbon. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya.* 2015, vol. 15, no. 4, pp. 30–41. (In Russ.).
- Mikhailov G. G., Kuznetsov Yu. S., Kachurina O.I. System analysis of the reduction of iron oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, no. 3, pp. 179–184.
- Strokina I.V., Yakushevich N.F. Changes in redox properties of gaseous phase of C–O₂–H₂ system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 6, pp. 3–5. (In Russ.).
- Grishin A.M., Simonov V.K., Shcheglova I.S. On the disparity of kinetic laws to thermodynamics preconditions of reactions of carbon gasification by H₂O and CO₂. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 7, pp. 64–67. (In Russ.).
- Podgorodetskii G.S., Yusfin Yu.S., Sazhin A.Yu., etc. Manufacturing trends of generator gases from different types of solid fuel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 6, pp. 393–401. (In Russ.).
- Kitamura I., Shibata K., Takeda R. In-flight reduction of Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃ by Ar – H₂ and Ar – CH₄ plasma. *ISLJ International*. 1993, vol. 33, no. 11, pp. 1150–1158.
- Teplov O.A. Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, no. 1, pp. 8–21.
- 9. Digonskii S.V, Ten V.V. Role of hydrogen in metal oxides reduction by solid carbon. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*. 2009, no. 11(79), pp. 45–55. (In Russ.).
- Digonskii S.V. Carbothermic reduction of oxide raw material in chemical nonequilibrium systems. *Tekhnologiya metallov*. 2008, no. 8, pp. 3–7. (In Russ.).
- Digonskii S.V., Dubinin N. A., Kravtsov E.D. Sposob polucheniya metallov iz ikh sul'fidov [Method of obtaining metals from their sulphides]. Patent RF no. 2111271. Byulleten'izobretenii. 1998, no. 14. (In Russ.).
- Digonskii V.V., Digonskii S.V., Gorbovskii V. E. Sposob polucheniya metallov [Method of obtaining metals]. Patent RF no. 2033431 S1. Byulleten'izobretenii. 1991, no. 11. (In Russ.).
- Muan F., Osborn E.F. Phase eqilibria among oxides in steelmaking. New-York: Pergamon Press, 1965, 418 p.
- Kubaschewski O., Evans E.L., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. New-York: Pergamon Press, 1967, 338 p.
- **15.** Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations on the theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
- Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. etc. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov: uchebnik dlya vuzov* [Theory of metallurgical processes: Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 392 p. (In Russ.).
- Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika* metallurgicheskikh protsessov i system [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: ID MISiS, 2009, 520 p. (In Russ.).

- Mikelsons J. Degree of oxidation of iron in slag as a function of the oxygen partial pressure of the gas phase. *Archiv Eisenhuttenwessen*. 1982, vol. 53, no. 6. S. 251–265.
- Vyatkin G. P., Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S. etc. Systems analysis of ferric oxides rehabilitation in the water-gas atmosphere. *Iz-vestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 2, pp. 10–13. (In Russ.).
- Mikhailov G.G., Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I., Chernukha A.S. Analysis of phase equilibria in the system "iron oxides – carbon – – CO – CO₂". *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 6–13. (In Russ.).
- Spenser P.J., Kubaschewski O. A thermodynamic assessment of the iron – oxygen system. *Calphad*. 1978, vol. 2, no. 2, pp. 147–167.
- **22.** Wriedth H.A. The Fe O (iron oxygen) system. J. Phas. Equil. 1991, vol. 12, no. 2, pp. 170–200.
- **23.** Sundman B. An assessment of the Fe O system. *J. Phas. Equil.* 1991, vol. 12, no. 3, pp. 127–140.
- Lykasov A.A., Karel K., Men' A.N. etc. *Fiziko-khimicheskie svoist-va vyustita i ego rastvorov* [Physico–chemical properties of wustite and its solutions]. Sverdlovsk: UNC AN SSSR, 1987, 230 p. (In Russ.).
- Darken L.S., Gurry R. The system iron oxygen. 1. The wustite field and related equilibrium. J. Amer. Chem. Soc. 1945, vol. 67, pp. 1398–1412; 1946, vol. 68, pp. 798–816.
- Vallet P., Carel C., Raccah P. Valenrs des grandeurs thermodynamiques de la wustite et de la magnetite solides. *C. r. Acad. Sci.*, Paris. 1964, vol. 258, pp. 4028–4031. (In. Fr.).
- 27. Vallet P., Raccah P. Sur les limites du domaine de la wustitesolide et le diagramme general qui en resulte. *C. r. Acad. Sci.*, Paris. 1964, vol. 258, pp. 3679–3682. (In. Fr.).
- Vallet P., Raccah P. Contribution al'etude des proprieties thermodynamiques du protoxide de fersolide. *Mem. Sci. Rev. Met.* 1965, vol. 62, no.1, pp.1–29. (In. Fr.).
- Al Kahtany M.M., Rao Y.K. Reduction of magnetite with hydrogen. Part I: Intrinsic kinetics. *Ironmaking Steelmaking*. 1980, vol. 7, no. 1, pp. 49–58.
- Rao Y.K., Moinpour M. Reduction of hematite with hydrogen at modest temperatures. *Met. Trans.* 1983, vol. 14B, no. 4, pp. 711–723.
- Pineau A., Kanari N., Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part II: Low temperature reduction of magnetite. *Thermochim. Acta*. 2007, vol. 456, pp. 75–88.

Information about the authors:

Yu.S. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Professor of the Chair of Physical Chemistry (kuznetcovys@susu.ac.ru) O.I. Kachurina, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair "Inorganic Chemistry" (oivk2013@mail.ru)

> Received May 5, 2018 Revised April 1, 2019 Accepted April 3, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 5. С. 407 – 417. © 2019. Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П.

УДК 669.053.2

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ: СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Рощин В.Е., д.т.н., профессор кафедры «Пирометаллургические процессы» (roshchinve@susu.ru) Гамов П.А., к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Пирометаллургические процессы» Рощин А.В., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник кафедры «Пирометаллургические процессы» Салихов С.П., к.т.н., доцент кафедры «Пирометаллургические процессы»

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

Аннотация. Показано, что ни одна из существующих схем восстановления металлов из руд не позволяет объяснить многообразия практических результатов, вследствие чего сложилось и существует мнение об отсутствии единого механизма восстановления. Представлены результаты выполненных авторами исследований твердофазного восстановления металлов углеродом в комплексных и бедных железосодержащих рудах различного генезиса, относящихся к разным месторождениям, а также в индивидуальных оксидах кремния, хрома и алюминия. Для уточнения теоретических представлений о механизме восстановления приведены результаты исследования электрических характеристик руд и индивидуальных оксидов. Сделано заключение, что общими для всех вариантов восстановления разных металлов являются процессы преобразования кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла. На основе данных квантовой механики, физики и химии твердого тела разработаны новые принципиальные положения электронной теории восстановления металлов. Восстановление это обмен электронами между восстановителем и катионами металлов оксида, в результате которого на поверхности оксида образуются анионные вакансии с «лишними» (свободными) электронами. В зависимости от концентрации восстанавливаемых катионов, превращение ионной связи катионов оксида в металлическую связь катионов металлической фазы происходит при слиянии заряженных анионных вакансий на поверхности или внутри оксида. Этот процесс идет без перемещения катионов на значительные расстояния, минуя стадию образования атомов металла и без термодинамических затруднений образования зародышей новой фазы. Теория позволяет объяснить все известные результаты экспериментов по твердофазному восстановлению металлов непосредственно в оксидах: образование сплошных металлических оболочек на поверхности кусков богатых железных руд, выделение металлических частиц внутри бедных и комплексных руд, образование и сублимацию субоксидов. При выделении металлической фазы в объеме комплексного оксида отсутствует непосредственный контакт между металлом и восстановителем, поэтому при карботермическом восстановлении железа в комплексных или бедных рудах в металлическую фазу из восстановителя не попадают сера и углерод. При металлизации таких руд в качестве восстановителя можно использовать энергетический уголь и получать металлооксидный композиционный материал, содержащий чистое первородное железо и ценные оксиды невосстановленных металлов – магния, титана, ванадия.

Ключевые слова: механизм восстановления металлов, карботермическое восстановление, твердофазное восстановление, селективное восстановление, кристаллическая решетка оксидов, ионная связь, металлическая связь, электронная теория восстановления, анионные вакансии, металлооксидный материал, переработка бедных руд, переработка титаномагнетитовых руд, переработка сидеритовых руд, железо прямого восстановления.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-407-417

Введение

Основной современный технологический процесс извлечения железа из руд – доменный сформировался еще в донаучный период благодаря повышению температуры путем улучшения условий сжигания все более высококалорийного топлива. Однако суть восстановительных процессов в доменной печи не изменилась по сравнению с костром и кричным горном – углерод топлива связывает кислород оксидов и восстанавливает железо. Однако увеличение температуры привело не только к повышению производительности, но и к нежелательному результату – науглероживанию железа с образованием чугуна. В итоге вместо одностадийного процесса получения кричного железа возникла необходимость в освоении двухстадийного процесса – после получения чугуна доменным процессом требуется превращение его в сталь путем удаления углерода.

Становление сталеплавильного производства во второй половине XIX в. совпало с периодом бурного развития науки. Поэтому сталеплавильные процессы базируются уже на научных достижениях, главным образом химии. В то же время наука и в XX в. пыталась лишь понять, что происходит в доменной печи [1]. Таким образом, в доменном производстве взаимодействие науки и практики изначально перевернуто – не научные достижения являлись основой развития технологии производства, а практика диктовала и до сих пор диктует вектор развития теории.

Используя хорошо разработанные уже к началу XX в. общие положения химии – правило ступеней химических реакций В. Оствальда, законы адсорбции, химической кинетики и химического катализа, в середине прошлого века преимущественно отечественными учеными были сформулированы:

 принцип последовательных превращений оксидов железа (принцип А.А. Байкова) [2, 3];

 адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова [4 – 6];

 – диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева [2, 7].

В их основе лежат господствовавшие в химии представления о невозможности протекания химических реакций между твердыми телами и высказанная в конце XIX в. гипотеза Л. Грюнера о ключевой роли в восстановлении железа газообразного оксида углерода CO [8, 9].

Эти положения общей теории восстановления, которые содержатся и в зарубежной литературе, например [10-12], достаточно корректно отражают процессы, происходящие при существующей технологии производства, но не вскрывают явные научные несообразности сложившейся технологии [13] и не открывают принципиально новых путей извлечения металлов из руд. Неоднократно отмечалось [14], что в рамки адсорбционно-автокаталитической теории не укладывается положительное влияние температуры на скорость восстановления, поскольку с повышением температуры адсорбция уменьшается. Теория не объясняет восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода не идет, а также восстановления ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для которых СО является недостаточно сильным восстановителем.

В случаях, когда по термодинамическим условиям восстановление невозможно объяснить участием СО, роль восстановителя отводят «возбужденным» молекулам СО₂, образованию и последующему разложению различного рода газовых радикалов (CH₄(газ), CH₃(газ), CH₂(газ), CH(газ), C(газ), H(газ)) [15 – 17] или промежуточных оксидов углерода. Например, «недоокиси» С₃O₂ [18], переносящей углерод восстановителя на поверхность оксида с образованием особо активного углерода, парам восстанавливаемых оксидов [19] или парам образующихся в результате их диссоциации низших оксидов [20, 21], которые переносят восстановителя, где развивается прямое восстановление.

Предлагаются и другие варианты теории твердофазного восстановления, описание которых можно найти, например, в работах [14, 15]. При этом, во всех вариантах, положения теории Л. Грюнера, А.А. Байкова, Г.И. Чуфарова и С.Т. Ростовцева о косвенном восстановлении не подвергаются сомнению, а предпринимаются лишь попытки «примирить» их с многочисленными, не укладывающимися в эту теорию фактами. Следует также отметить, что в предлагаемых вариантах, как и в самой адсорбционно-автокаталитической теории, обсуждается не суть восстановления, заключающаяся в превращении оксида в металл, а внешние по отношению к этому процессу факторы:

 – какой именно восстановитель отбирает кислород у молекулы оксида, т. е. что является конкретным восстановителем;

 где протекает реакция взаимодействия восстановителя с молекулой оксида;

– как и в какой форме восстановитель или молекулы
 оксида доставляются к реакционной поверхности;

– какова площадь этой поверхности и т. д.

Поскольку набор этих факторов в каждом конкретном случае может существенно меняться, то и число обсуждаемых вариантов теории велико. Из этого неоднократно, например в работе [22], делались выводы о невозможности и даже нецелесообразности поиска общего механизма восстановления.

По мнению авторов, главный недостаток и источник противоречий адсорбционно-автокаталитической теории и ее более поздних многочисленных вариантов заключается в «химическом» подходе к анализу процесса восстановления. Согласно современным представлениям, агрегация вещества на уровне атомов, молекул, микро- и макротел определяется одним из четырех фундаментальных взаимодействий — электромагнитным взаимодействием протонов ядра атомов с электронами. Отсюда следует, что «...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов» [23].

Целью работы является обобщение результатов собственных экспериментальных исследований авторов по карботермическому восстановлению металлов в бедных и комплексных железосодержащих рудах, изменению их электрических характеристик, анализу процессов электро- и массопереноса в условиях восстановления для уточнения общих теоретических представлений о механизме восстановления.

Результаты экспериментальных исследований

Исследования твердофазного восстановления углеродом металлов в кусковых магнетитовых, сидеритовых, титаномагнетитовых и хромитовых рудах разных месторождений, а также сравнительные эксперименты по восстановлению углеродом металлов в индивидуальных оксидах хрома, кремния и алюминия выполнены в лабораторных условиях в герметизированной печи с графитовым нагревателем [24 – 28]. Образцы руд изучались до и после восстановительной выдержки в контакте с твердым углеродсодержащим материалом или без непосредственного контакта с твердым углеродом при температуре 1100 – 1400 °С продолжительностью от 10 мин до 4 ч. Исследование проводилось при помощи оптических и электронных растровых микроскопов, сканирующих электронных микроскопов и рентгеновских дифрактометров. В аналогичных условиях изучали также изменение электрического сопротивления кусковых руд и индивидуальных оксидов.

Важнейшим новым результатом, полученным в этих исследованиях, является совпадение температуры начала взаимодействия оксидов с твердым углеродом, температуры появления проводимости и температуры перехода поверхностной диффузии в объемную. Важное значение имело также сравнение топографии выделения металлической фазы в образцах разных руд. Установлено, что в зависимости от состава рудных оксидов, выделение металлической фазы происходит не только в местах контакта твердого углерода с оксидом руды, но и в объеме оксида на значительном удалении от поверхности реагирования, куда восстановитель попасть не может.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

С учетом этих, а также ряда других новых данных, детально обсуждавшихся в работах авторов [24 – 28], а также в многочисленных исследованиях других авторов [14, 15], сделано заключение о том, что во всех случаях восстановления общими являются процессы преобразования кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла. На базе представлений химии и физики твердого тела о несовершенных кристаллах [29-31], квантовой механики об особенностях распределения и перемещения электронов в металлах и ионных полупроводниках [32-34], авторами разработаны положения электронной теории твердофазного восстановления металлов в кристаллической решетке оксидов [35-37]. Теория охватывает все известные результаты восстановления с образованием металла на поверхности кусков богатых моноруд, выделение металла внутри комплексных и бедных руд, образование и испарение субоксидов.

В ее основе лежат два очевидных положения.

• В руде, как и в любой конденсированной фазе, нет отдельных молекул оксидов. Каждый катион в крис-

таллической решетке оксида связан с несколькими анионами кислорода, а каждый анион – с несколькими катионами, часто даже разных металлов. Поэтому восстановитель всегда взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионами кристаллической решетки оксида.

• В любой системе всегда соблюдается равенство элементарных частиц – носителей зарядов, т. е. в оксиде в целом и в любой его части при любых превращениях число электронов равно числу протонов.

Основные положения разрабатываемой электронной теории сводятся к следующему.

• Суть восстановления заключается в появлении и перемещении в объеме оксида свободных электронов, источником которых является химическая реакция между восстановителем и оксидом. Поэтому твердофазное восстановление происходит только при появлении в оксидной фазе электронной проводимости.

• Роль восстановителя заключается в извлечении на поверхности оксида атома кислорода с образованием в решетке оксида анионной вакансии и двух связанных с ней «лишних» электронов (рис. 1, *a*). Вследствие развитого при пирометаллургических процессах теплового движения ионов, вакансии и электроны рассеиваются в анионной подрешетке оксида.

• Образование металлической фазы происходит, минуя этап образования атомов. «Лишние» электроны анионных вакансий обобществляются всеми ближайшими к вакансии катионами, не образуя устойчивой связи ни с одним из них (рис. 1, δ). Поскольку обобществление электронов катионами является критерием образования металлической связи, следовательно между катионами в анионной вакансии сразу возникает металлическая связь. По мере слияния вакансий и накопления «лишних» электронов в местах стока вакансий происходит трансформация оксидной кристаллической решетки в металлическую (рис. 1, в, г). Таким образом, выделение металлической фазы может происходить внутри оксидной фазы на значительном расстоянии от места поверхности без подвода туда восстановителя и отвода продукта реакции СО (рис. 2).



Рис. 1. Последовательность появления анионной вакансии (*a*), металлической связи в вакансии (*б*) и металлической фазы в оксиде (*в*, *г*) при извлечении анионов кислорода из кристаллической решетки на поверхности комплексного оксида

Fig. 1. Sequence of appearance of an anion vacancy (a), metal bond in vacancy (δ) , metal bond in metallic phase of oxide (a, c) during extraction of oxygen anions from the crystal lattice on the surface of complex oxide



Рис. 2. Выделение металлической фазы в кристаллах хромшпинелида, вкрапленных в горную породу дунит: *a* – кристаллы шпинели в исходной породе; *б* – размеры и распределение частиц железа в кристаллах форстерита 2(Mg, Fe)O·SiO₂ (1) и энстатита (Mg, Fe)O·SiO₂ (2), составляющих основу дунита; *в* – частицы феррохрома во вкрапленном кристалле шпинели

Fig. 2. Formation of the metallic phase in crystals of the chromium spinel in dunite mineral: a - crystals of spinel in the original mineral; $\delta -$ dimensions and distribution of iron particles in forsterite crystals 2(Mg, Fe)O·SiO₂ (1) and enstatite (Mg, Fe)O·SiO₂ (2), which form the basis of dunite; e - particles of ferrochrome in the volume of spinel crystal

• В восстановительных условиях, когда исключено поступление в оксид кислорода извне, «лишние» электроны вакансии не могут быть связаны анионами. Поэтому заряженная двумя электронами анионная вакансия не может исчезнуть, растворившись в оксиде, и даже одиночная заряженная вакансия является термодинамически устойчивым металлическим зародышем.

• Заряженные вакансии рассеиваются в объеме оксида со скоростью, существенно превышающей скорость диффузии ионов, пересекая границы между кристаллами и оксидными фазами разного состава (рис. 2). В зависимости от соотношения скорости образования и скорости рассеивания, слияние вакансий и выделение металла могут происходить как на поверхности (обычно наблюдаемый случай при восстановлении металлов из богатых моноруд), так и в объеме (характерно для комплексных руд) оксида. • При выделении металлической фазы в объеме оксида непосредственный контакт между металлом и восстановителем отсутствует, вследствие этого при восстановлении из комплексных и бедных руд в металл не могут попадать примеси из восстановителя, в том числе углерод и сера. Поэтому для восстановления железа из таких руд можно использовать низкокачественный восстановитель (например, низкокачественный энергетический уголь) и получать чистое первородное железо.

• В случае восстановления многозарядных катионов ($Me^{3+\dots 6^+}$) поверхность оксида может насыщаться вакансиями, в этом случае появляется вероятность отрыва фрагментов кристаллической решетки, соответствующих низшим оксидам (рис. 3). В последнем случае наблюдается повышенная сублимация низших оксидов, характерная для оксидов алюминия, кремния, ванадия, молибдена и других многовалентных металлов.



Рис. 3. Конденсат в виде кристаллов низших оксидов алюминия состава $Al_2O_{3-x}(a)$, $Al_3O_4(\delta)$, AlO(a) и $Al_2O(c)$ – продуктов карботермического восстановления алюминия из глинозема

Fig. 3. Condensated products of carbothermal reduction of aluminum from alumina in the form of crystals of lower oxides of aluminum with composition $Al_2O_{3-\nu}(a)$, $Al_3O_4(b)$, AlO(b) and $Al_2O(c)$

• На начальном этапе образования металлической фазы носителем ее свойств являются заряженные электронами анионные вакансии – дефекты кристаллической решетки материнской (оксидной) фазы. Поэтому на данном этапе вклад межфазной энергии $\Delta G_{\rm F}$ в изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{ned}}$) равен нулю. Поверхность раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при уже относительно большом размере зародыша (см. рис. 1, г), когда отрицательная величина объемного слагаемого (ΔG_{ν}) изменения энергии Гиббса существенно превышает положительный вклад (ΔG_{E}) межфазной энергии. Поэтому зарождение металлической фазы не требует обычно наблюдаемого в подобных процессах пересыщения материнской фазы компонентом зарождающейся фазы, а зародыш не имеет критического размера. В связи с этим размеры частиц и



Рис. 4. Идиоморфные кристаллы железа, сформировавшиеся в твердой титаномагнетитовой руде

Fig. 4. Idiomorphic crystals of iron formed inside solid titanomagnetite ore

распределение металлической фазы определяются концентрацией восстанавливаемого металла в оксидных фазах. Чем меньше концентрация восстанавливаемых катионов, тем мельче выделения металлических частиц (см. рис. 2, б).

• Формирование металлической фазы происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому рост новой фазы не испытывает сопротивления и со стороны решетки материнской фазы ($\Delta G_{\text{деф.}}$), т. е. вклад деформации кристаллической решетки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю. Вследствие этого, форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша. Благодаря этому, внутри твердой оксидной фазы можно получать идиоморфные кристаллы металла (рис. 4), которые обычно выращивают только конденсацией паров из газовой фазы или из разбавленных растворов.

• Перестройкой катионов оксидной решетки в металлическую завершается восстановление любых металлов во всех оксидах и рудах любым восстановителем. Поэтому изложенные закономерности процесса являются основой общей для всех металлов теории восстановления (рис. 5).

Обмен электронами между восстановителем и металлом возможен без плавления руды и тотального удаления из нее кислорода, как это предполагается современной теорией восстановления. При этом восстановление металла и выделение металлической фазы происходят с достаточно большой скоростью внутри кусков комплексной руды в окружении ионов кислорода без непосредственного контакта металла с восстановителем. В результате такого процесса получается металлооксидный композит, содержащий чистое первородное железо и неразбавленный шлакообразующими добавками концентрат оксидов второго компонента комплексной руды – оксидов титана, магния и др. (рис. 6).



Рис. 5. Частные и общая электронная теории восстановления металлов

Fig. 5. Particular and general electron theories of metals reduction



Рис. 6. Металлооксидные композиты, полученные из комплексных руд – сидеритовой (*a*, *б*) и ильменитовой (*b*). Состав фаз в точках, % (ат): *I* – 100,00 Fe; *2* – 44,59 Mg, 37,66 O, 6,20 Fe, 11,54 Mn

Fig. 6. Metal-oxide composites obtained from complex types of ore – siderite (a, δ) and ilmenite (a). Phase composition, at. %: l - 100.00 Fe; 2 - 44.59 Mg, 37.66 O, 6.20 Fe, 11.54 Mn

В последние годы много внимания уделяется исследованию твердофазной металлизации не только железных [38-40], но и хромовых [41-44], марганцевых [45-47] и других руд [48, 49]. Согласно результатам, полученным авторами, комплексные руды можно подвергать металлизации в кусковом виде, при этом целесообразно использовать кусочки руды размером 10-20 мм [50, 51]. Так, оксидная фаза в металлооксидном композите, получаемом при восстановлении железа в сидероплезитовой и ильменитовой рудах, представлена тугоплавкими оксидами магния и титана, поэтому расплавить такие композиты весьма затруднительно. Однако при непрерывной загрузке в электропечь сыпучего композиционного материала он легко растворяется в шлаке, металл в виде капель оседает в металлическую ванну, а тугоплавкие оксиды накапливаются в шлаке, что вызывает его «сворачивание» (рис. 7).

Такой шлак, содержащий до 80 % MgO или до 90 % TiO₂, необходимо принудительно удалять через рабочее окно. В результате для реализации технологического процесса переработки комплексных руд на сталь и оксидный концентрат второго металла наиболее целесообразным представляется технологический комплекс

в составе восстановительного агрегата и дуговой сталеплавильной печи (рис. 8).

Сравнение существующей технологической схемы и представленной на рис. 8 показывает, что предлагаемый комплекс обеспечивает не только переработку комплексных и бедных руд, но и имеет еще целый ряд следующих преимуществ:

 не содержит таких уникальных по размерам и стоимости агрегатов, как доменная печь и кислородный конвертер;

 не содержит таких экологически опасных операций, как производство кокса и агломерата [52 – 54];

 не предъявляет высоких требований к исходным материалам – руде и восстановителю;

 может использовать в качестве восстановителя энергетический уголь.

Твердофазное восстановление осуществляется при относительно низкой температуре, не требует плавления материалов и использования флюсов. Непрерывная загрузка в электропечь горячих материалов из восстановительной печи и использование тепла отходящих из электропечи газов для нагрева материалов в восстановительной печи обеспечивают высокий коэффициент использования тепла. При этом из руды извлекается не



Рис. 7. Растворение исходного (*a*) металлооксидного композита Fe–MgO в шлаке (б) и состав оксидных фаз в объеме шлака (в), % (по массе): *1* – 80,08 MgO, 0,59 Al₂O₃, 0,22 SiO₂, 0,29 CaO, 7,84 MnO, 10,98 FeO; *2* – 25,74 MgO, 0,80 Al₂O₃, 37,57 SiO₂, 26,74 CaO, 5,79 MnO, 3,35 FeO

Fig. 7. Dissolution of initial (a) metal-oxide composite Fe–MgO in slag (δ) and the composition of the oxide phases in the slag volume (ϵ), mass %: l - 80.08 MgO, 0.59 Al₂O₃, 0.22 SiO₂, 0.29 CaO, 7.84 MnO, 10.98 FeO; 2 - 25.74 MgO, 0.80 Al₂O₃, 37.57 SiO₂, 26.74 CaO, 5.79 MnO, 3.35 FeO



Рис. 8. Схема переработки комплексных руд, отвечающая современному уровню науки и техники, на примере переработки титаномагнетитовых руд

Fig. 8. Technological scheme of processing of complex type of ore corresponding to the current level of science and technology using the example of titanomagnetite ore processing

только железо в практически чистом виде, но еще вместо отходов в виде шлака получается концентрат ценных оксидов.

Один такой комплекс в состоянии производить 100 – 300 тыс. т стали в год. Стальной полупродукт на основе первородного железа далее целесообразно превращать в качественную стальную заготовку или продукты с высокой добавленной стоимостью – тонкую полосу, аморфную ленту, железный порошок для изготовления изделий сложной формы по технологии компьютерного прототипирования и т. д. Концентрат оксидов титана, получаемый из ильменитовых руд, можно использовать для производства диоксида титана, а концентрат (шлак) из титаномагнетитовых руд – для производства ферротитана. Металломагнезиальный композит, получаемый при переработке сидеритовых руд, в неразделенном виде может быть использован в качестве дополнительного шихтового материала в кислородных конвертерах и дуговых сталеплавильных печах «большой» металлургии как источник первородного железа и заменитель магнезиального флюса, присаживаемого для увеличения стойкости футеровки (рис. 9).

Выводы

Таким образом, разрабатываемая электронная теория восстановления базируется на современных научных достижениях и позволяет с единых позиций описать все известные варианты восстановления металлов.



Рис. 9. Схема переработки сидероплезитовой руды и использования композита Fe-MgO в конвертере

Fig. 9. Technological scheme of sideroplezite ore processing and use of Fe-MgO composite in BOF

Она существенно корректирует существующие представления о механизме восстановления металлов из руд и открывает возможность создания новых технологических процессов, полностью отвечающих требованиям рационального природопользования, экологической безопасности и ресурсосбережения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Павлов М.А. Воспоминания металлурга. Ч. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1943. 288 с.
- Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1956. 515 с.
- Гельд П.В. Механизм восстановления окислов твердым углеродом // Успехи химии.1957. Т. XXVI. Вып. 9. С. 1070 – 1086.
- Чуфаров Г.И., Татиевская Е.А. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов // Проблемы металлургии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 15 – 32.
- Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мень А.И. Состояние теории восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 7 – 15.
- Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, В.Ф. Балакирев и др. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.
- Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углетермического восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 24 – 31.
- Gruner L. Etudes sur les hauts-formeause // Annales des Mines. 1872. P. 1 – 14.
- **9.** Edstrom J.O. The mechanism of reduction of iron oxides // Journal of the Iron and Steel Institute. 1953. Vol. 17. No. 3. P. 289.
- Тлеутабулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 312 с.
- Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes. London: Ltd, 2011. 355 p.
- **12.** Habashi F. Handbook of extractive metallurgy: Vol. I: The Metal Industry. Ferrous Metals. Wiley, 1997. 488 p.
- Павлов В.В. Несообразности металлургии. 3-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2013. – 212 с.
- Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
- Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
- 16. Сенин А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды метаном // Электрометаллургия. 2013. № 1. С. 31 37.
- 17. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. «Газофазно-твердофазный» механизм восстановления рудных материалов // Тр. науч.-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». – Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 72 – 80.
- 18. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Яровой К.И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. 2013. № 6. С. 30 – 33.
- Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.
- Куликов И.С. Механизм восстановления окислов железа, марганца, кремния и хрома // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 19 – 24.
- Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and prospects of the development of reduction steelmaking // Russian Metallurgy (Metally). 2018. No. 2. P. 72 – 77.

- Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.
- Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. – 520 с.
- 24. Roshin A.V., Roshin V.E. Thermal reducing dissociation and sublimation – the stages of the transformation of oxside lattices into metal lattices // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2006. No. 1. P. 1 – 7.
- 25. Roshin V.E., Roshin A.V., Berdnikov A.A., Goikhenberg Yu.N. Formation and sublimation of the intermediate products of the reduction of silicon from its dioxide // Russian Metallurgy (Metally). 2008. No. 4. P. 281 – 285.
- 26. Рощин А.В., Гойхенберг Ю.Н., Рябухин А.Г. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 8. С. 6 – 9.
- 27. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G., Goikhenberg Yu.N. Role of the silicate phase of an enclosing rock in the prereduction of disseminated chromium ores // Russian Metallurgy (Metally). 2007. No. 4. P. 261 – 267.
- Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G. Electrical conduction and mass transfer in crystalline oxides // Russian Metallurgy (Metally). 2006. No. 3. P. 193 – 198.
- 29. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. 1. М.: Металлургия, 1995. 480 с.
- Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. – М.: МИСиС, 2003. – 480 с.
- Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
- 32. Burdett J. K. Chemical bonds: a Dialog. John Wiley & Sons, 1997.
- 33. Пономарев Л.И. Под знаком кванта: Учеб. пособие для вузов. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
- 34. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: Учебник для вузов. М.: БИ-НОМ, 2014. – 245 с.
- 35. Рощин В.Е., Рощин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 44 – 54.
- Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective reduction of metals in the lattice of a complex oxide // Russian Metallurgy (Metally). 2013. No. 3. P. 169 – 175.
- Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals // Russian Metallurgy (Metally). 2015. No. 5. P. 354 – 359.
- 38. Li K. etc. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process // Journal of iron and steel research international. 2011. Vol. 18. No. 8. P. 9 – 13.
- 39. Kapelyushin Y., Xing X., Zhang J. etc. Effect of alumina on the gaseous reduction of magnetite in CO/CO₂ gas mixtures // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2015. Vol. 46. No. 3. P. 1175 – 1185.
- 40. Kapelyushin Y., Sasaki Y., Zhang J. etc. In-Situ study of gaseous reduction of magnetite doped with alumina using high-temperature XRD analysis // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2015. Vol. 46. No. 6. P. 2564 – 2572.
- Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples // The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. 2010. P. 249 – 262.
- 42. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B. etc. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures // Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 28 February 2018.
- **43.** Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane // Authors' Revised Draft Infacon XV: International

Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 - 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.

- 44. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH–assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing // Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W.Erwee.
- 45. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methanebased reduction of Mamatwan manganese ore // Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- 46. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and prereduction by natural gas // Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- 47. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- **48.** Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E. etc. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal

and anthracite reductants // Minerals Engineering. 2019. No. 132. P. 126-133.

- 49. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2013. Vol. 23. No. 11. P. 3428 3433.
- Roshchin V.E., Asanov A. V., Roshchin. A.V. Possibilities of twostage processing of titaniferrous magnetite ore concentrates // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 6. P. 499 – 508.
- Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Theoretical aspects of pyrometallurgical processing of sideroplesite ore // Chernye Metally. 2018. No. 8. No. 13 – 18.
- 52. Quader M. A. etc. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 50. P. 594 – 614.
- Sohn H.Y. Suspension ironmaking technology with greatly reduced energy requirement and CO₂ emissions // Steel Times International. 2007. Vol. 31. No. 4. P. 68 – 72.
- 54. Milford R.L., Pauliuk S., Allwood J.M., Muller D.B. The roles of energy and material efficiency in meeting steel industry CO₂ targets // Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 47. No.7. P. 3455 – 3462.

Поступила в редакцию 5 декабря 2017 г. После доработки 14 марта 2019 г. Принята к публикации 19 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 5, pp. 407-417.

ELECTRON THEORY OF METALS REDUCTION: THEORY AND METHODS OF METALS EXTRACTION FROM VARIOUS TYPES OF ORE

V.E. Roshchin, P.A. Gamov, A.V. Roshchin, S.P. Salikhov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The present work analyzes the existing mechanism of solidphase metals reduction from oxides. It was shown that the existed mechanisms of reduction do not explain the diversity of the practical results leading to a generally accepted opinion that there is no single uniform reduction mechanism. This study presents the results of the solid-phase reduction of metals from lump magnetite, siderite, titanomagnetite and chromite types of ore by carbon from various deposits. The obtained results were compared with the results of reduction of chromium, silicon and aluminum by carbon from pure oxides. Change in the electrical characteristics and analysis of the processes of electron- and mass transfer under reducing conditions were performed to clarify the general theoretical concepts of reduction mechanism. It has been concluded that there is general process of transformation of the crystal lattice of oxide into the crystal lattice of metal for reduction of different metals. The positions of electron theory for solid-phase reduction of metals from crystal lattice of oxides were developed using the basic concepts of chemistry, solid state physics about imperfect crystals, quantum mechanics and character of electron distribution and transfer in metals and ionic semiconductors. The theory embraces all the known results of reduction with formation of metal on the surface of high-grade lump ore, nucleation of metal inside of the complex and low-grade types of ore and formation and sublimation of suboxides. Major ideas of the developing theory of electron reduction have been formulated on the basis of metals reduction as a result of the exchange of electrons between the reducing agent and metal cations in oxides by means of the charged anion vacancies formed on the surface and their scattering in the volume. The transformation of the cations' ionic bond in oxides into metallic bond of the metal phase on the surface (or inside of the oxide lattice) occurs without the displacement of the cations over significant distances and thermodynamic difficulties for the formation of metallic nucleus when the charged anion vacancies merge (skipping the stage of formation of the atoms of metal). There might be no direct contact between the metal and the reducing agent in case of formation of the metal phase inside of the oxide volume. As a result, harmful impurities from the reducing agent, e.g. carbon and sulphur, do not penetrate into iron during reduction of complex and low-grade types of ore. Therefore, for the reduction of iron from such an ore, it is possible to utilize a low-quality reducing agent, e.g. steam coal. The selective solid-phase reduction of iron from lump complex ore makes it possible to obtain a metal-oxide composite material containing pure DRI and valuable oxides which are difficult for reduction, i.e. oxides of magnesium, titanium and vanadium.

Keywords: mechanism of metals' reduction, carbothermic reduction, solidphase reduction, selective reduction, oxide lattice, ionic bond, metal bond, theory of electron reduction, anion vacancies, metal-oxide material, processing of low-grade ore, processing of titanomagnetite ore, processing of siderite ore, DRI.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-407-417

REFERENCES

- Pavlov M.A. Vospominaniya metallurga: Ch. 1, 2 [Memories of a metallurgist: Parts 1,2]. Moscow: Metallurgizdat, 1943, 288 p. (In Russ.).
- Rostovtsev S.T. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgizdat, 1956, 515 p. (In Russ.).
- Gel'd P.V. Mechanism of oxides reduction by solid carbon. Uspekhi khimii. 1957, vol. XXVI, no. 9, pp. 1070–1086. (In Russ.).
- Chufarov G.I., Tatievskaya E.A. Adsorption-catalytic theory of metals oxide reduction. In: *Sb. Problemy metallurgii* [Issues of metallurgy]. Moscow: izd. AN SSSR, 1953, pp. 15–32. (In Russ.).

- Chufarov G.I., Zhuravleva M.G., Balakirev V.F., Men' A.I. State of reduction theory of metal oxides. In: *Sb. Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metals reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 7–15. (In Russ.).
- Chufarov G.I., Men'A.N., Balakirev V.F. etc. *Termodinamika protses-sov vosstanovleniya okislov metallov* [Thermodynamics of metal oxides reduction]. Moscow: Metallurgiya, 1970, 399 p. (In Russ.).
- Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Ashin A.K., Kostelov O.L. Mechanism of carbothermic reduction of metal oxides. In: *Sb. Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metals reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 24–31. (In Russ.).
- Gruner L. Etudes sur les hauts-formeause. In: *Annales des Mines*. 1872, pp. 1–14. (In Fr.).
- 9. Edstrom J.O. The mechanism of reduction of iron oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1953, vol. 17, no. 3, p. 289.
- **10.** Tleugabulov S.M. *Teoriya i tekhnologiya tverdofaznogo vosstanovleniya zheleza uglerodom* [Theory and technology of solid-phase reduction of iron by carbon]. Alma-Ata: Gylym, 1991, 312 p. (In Russ.).
- 11. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes*. London: Ltd, 2011, 355 p.
- 12. Habashi F. Handbook of extractive metallurgy. Vol. I: The Metal Industry. Ferrous Metals. Wiley, 1997, 488 p.
- Pavlov V.V. *Nesoobraznosti metallurgii: monografiya* [Inconsistencies in metallurgy: Monograph]. Ekaterinburg: Izd-vo UGTU, 2013, 212 p. (In Russ.).
- Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of iron]. Moscow: Akademkniga, 2007, 464 p. (In Russ.).
- **15.** Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. etc. *Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokhroma iz ural'skikh rud: Monografiya* [Theoretical foundations of production of carbon ferrochromium from the Ural Ores: Monograph]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2004, 346 p. (In Russ.).
- Senin A.V. Solid phase reduction of chrome ore by methane. *Elektrometallurgiya*. 2013, no. 1, pp. 31–37. (In Russ.).
- 17. Senin A.V., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. "Gas-solid-phase" mechanism for the reduction of ore materials. In: *Trudy nauchnoprakticheskoi konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovanii i NIOKR: FERROSPLAVY"* [Proceedings of the Sci.-Pract. Conf."Prospects for the Development of Metallurgy and Mechanical Engineering with the Use of Completed Basic Research and RTD: Ferroalloys"]. Ekaterinburg: Al'fa Print, 2018, pp. 72–80. (In Russ.).
- Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. *Steel in Translation*. 2013, no. 6, pp. 379–382.
- Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev B.V. Vzaimodeistvie okislov metallov s uglerodom [Interaction of metal oxides with carbon]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 359 p. (In Russ.).
- 20. Kulikov I.S. Reduction mechanism of oxides of iron, manganese, silicon and chromium. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov: Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of metals reduction: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 19–24. (In Russ.).
- Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and Prospects of the Development of Reduction Steelmaking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, no. 2, pp. 72–77.
- 22. Kolchin O.P. On mechanisms of metals reduction from their oxides by carbon. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov: Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of metals reduction: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 40-48. (In Russ.).
- **23.** Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 520 p. (In Russ.).
- Roshin A.V., Roshin V.E. Thermal reducing dissociation and sublimation – the stages of the transformation of oxside lattices into metal lattices. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, no. 1, pp. 1–7.
- Roshin V.E., Roshin A.V., Berdnikov A.A., Goikhenberg Yu.N. Formation and sublimation of the intermediate products of the reduc-

tion of silicon from its dioxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, no. 4, pp. 281–285.

- Roshchin A.V., Goikhenberg Yu.N., Ryabukhin A.G. Crystallochemical transformations in aluminum oxides under reductive heating. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 8, pp. 6–9. (In Russ.).
- Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G., Goikhenberg Yu.N. Role of the silicate phase of an enclosing rock in the prereduction of disseminated chromium ores. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007, no. 4, pp. 261–267.
- Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G. electrical conduction and mass transfer in crystalline oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, no. 3, pp. 193–198.
- **29.** Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnik dlya vuzov. T. 1* [Physics and chemistry of the solid state: Textbook for universities: vol. 1]. Moscow: Metallurgiya, 1995, 480 p. (In Russ.).
- 30. Gorelik S.S., Dashevskii M.Ya. Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov: uchebnik dlya vuzov [Material science of semiconductors and dielectrics: Textbook for universities]. Moscow: MISiS, 2003, 480 p. (In Russ.).
- **31.** Bokshtein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow: MISiS, 2005, 362 p. (In Russ.).
- 32. Burdett J. K. Chemical bonds: a Dialog. John Wiley & Sons, 1997.
- **33.** Ponomarev L.I. *Pod znakom kvanta: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Under the sign of the quantum: Manual for universities]. Moscow: Fizmatlit, 2007, 416 p. (In Russ.).
- Tsirel'son V.G. Kvantovaya khimiya: uchebnik dlya vuzov [Quantum chemistry: Textbook for universities]. Moscow: BINOM, 2014, 245 p. (In Russ.).
- Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physical foundation of selective reduction of metals in crystal lattice of complex oxides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 44–54. (In Russ.).
- Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of metals in the lattice of a complex oxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 3, pp. 169–175.
- Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 5, pp. 354–359.
- **38.** Li K. etc. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process. *Journal of iron and steel research international*. 2011, vol. 18, no. 8, pp. 9–13.
- **39.** Kapelyushin Y., Xing X., Zhang J., Sasaki Y., Ostrovski O. Effect of alumina on the gaseous reduction of magnetite in CO/CO₂ gas mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 2015, vol. 46, no. 3, pp. 1175–1185.
- 40. Kapelyushin Y., Sasaki Y., Zhang J., Jeong S., Ostrovski O. In-Situ study of gaseous reduction of magnetite doped with alumina using high-temperature XRD analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2015, vol. 46, no. 6, pp. 2564–2572.
- **41.** Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples. *The Twelfth Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland.* 2010, pp. 249–262.
- 42. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B., Ringdalen E., Ostrovski O. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018.
- 43. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane. Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- 44. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing. *Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of*

Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.

- 45. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methanebased reduction of Mamatwan manganese ore. *Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018.* Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- 46. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas. *Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Con*gress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed & M.W. Erwee.
- 47. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. *Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018.* Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
- 48. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E., Perdana I., Warmada I.W., Nurjaman F., Astuti W., Mursito A.T. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants. *Minerals Engineering*. 2019, no. 132, pp. 126–133.
- 49. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2013, vol. 23, no. 11, pp. 3428–3433.
- Roshchin V.E., Asanov A. V., Roshchin A.V. Possibilities of twostage processing of titaniferrous magnetite ore concentrates. *Rus*sian Metallurgy (Metally). 2011, no. 6, pp. 499–508.

- Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Theoretical aspects of pyrometallurgical processing of sideroplesite ore. *Chernye Metally*. 2018, no. 8, pp. 13–18.
- 52. Quader M. A. etc. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, vol. 50, pp. 594–614.
- Sohn H.Y. Suspension ironmaking technology with greatly reduced energy requirement and CO₂ emissions. *Steel Times International*. 2007, vol. 31, no. 4, pp. 68–72.
- Milford R.L., Pauliuk S., Allwood J.M., Muller D.B. The roles of energy and material efficiency in meeting steel industry CO₂ targets. *Environmental Science and Technology*. 2013, vol. 47, no. 7, pp. 3455–3462.

Information about the authors:

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (roshchinve@susu.ru)

P.A. Gamov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair "Pyrometallurgical Processes"

A.V. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes"

S.P. Salikhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair "Pyrometallurgical Processes"

Received December 5, 2017 Revised March 14, 2019 Accepted April 19, 2019

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

Расенець В.В., верстка, иллюстрации

Кузнецов А.А., системный администратор

Острогорская Г.Ю., менеджер по работе с клиентами

Подписано в печать 26.05.2019. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,75. Заказ 9463. Цена свободная.

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС. 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4. Тел./факс: (499) 236-76-17, 236-76-35

IZVESTIVA FERROUS METALLURGY

EFFECT OF A CERAMIC INSERT WITH SWIRLER ON GAS DYNAMICS AND HEAT EXCHANGE IN A BLAST FURNACE TUYERE

CONTENT MODIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF NONMETALLIC INCLUSIONS DURING LOW-CARBON IF STEEL LADLE TREATMENT

DEVELOPMENT AND INDUSTRIAL TESTING OF THE SYSTEM OF SLAG CUT-OFF AT STEEL CASTING PROCESS

EFFECT OF SCRAP USING IN CHARGE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZHS6U NICKEL-BASED SUPERALLOY. Part 1. Microstructure analysis and phase composition of ZHS6U alloy prepared with scrap

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AUSTENITIC CR-NI-TI STEELS AFTER HIGH-TEMPERATURE NITRIDING

CURRENT PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF COMPUTER SIMULATION OF CONTINUOUS STEEL CASTING

CONTROL OF FLUORINE IN METALLURGICAL FUEL

THERMODYNAMICS OF LIQUID NITROGEN SOLUTIONS IN CHROMIUM

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF IRON OXIDES REDUCTION USING CARBON AND WATER VAPOUR

ELECTRON THEORY OF METALS REDUCTION: THEORY AND METHODS OF METALS EXTRACTION FROM VARIOUS TYPES OF ORE