ИЗВЕСТИЯ высших учебных заведений ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 62 Номер 11 2019

• СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Разработка высокопрочного стального листа с улучшенной деформационной прокаливаемостью для автомобильной промышленности

• МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Эффективность вдувания природного газа и пылеугольного топлива при выплавке чугуна

• ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Исследование двухфазного состояния расплавов системы Fe-Cu при их охлаждении в вискозиметре

Растворимость кислорода в расплавах системы NI-Co при комплексном раскислении алюминием и кремнием

• МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Хладостойкость новой литейной Cr–Mn–Ni–Mo–N стали с 0,5 % N

IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY VOI. 62 NO. 11 2019

Web: fermet.misis.ru



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ № 11, 2019 Издается с января 1958 г. ежемесячю 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»

МИСиС

Сибирский государственный индустриальный университет

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС»

Адреса редакции:

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

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

Настоящий номер журнала подготовлен к печати

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. № 11

СОДЕРЖАНИЕ

СТАЛИ ОСОБОГО НАЗНАЧЕНИЯ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Симонян Л.М., Демидова Н.В. Изучение поведения диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли ДСП 840

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Акбердин А.А., Карбаев М.М. Химические превращения при карботермическом восстановлении бария и бора из оксидова .. 846 Филонов М.Р., Санин В.В., Аникин Ю.А., Костицына Е.В., Ви-

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Беломытцев М.Ю. Обобщенные диаграммы и уравнения рекрис-
таллизации холоднодеформированной стали Ст. 3 879
Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С. Влияние
бора и температурных режимов охлаждения металла в ли-
тейной форме на структурно-фазовое состояние жароизносо-
стойких белых чугунов 887
Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Блинов В.М., Мурадян С.О.,
Костина В.С. Хладостойкость новой литейной Cr-Mn-Ni-
–Мо–N стали с 0,5 % N. Часть 1 894

 Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019. Vol. 62. No. 11

CONTENTS

SUPERDUTY STEEL

METALLURGICAL TECHNOLOGIES

S.L.	Yaroshevskii, V.V.	Kochura, A.M. Kuznetsov, A.S. Khaibulaev,	
	Z.K. Afanas'eva	Efficiency of injection of natural gas and pul-	
	verized coal at iro	onmaking	833

ECOLOGY AND RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES

MATERIAL SCIENCE

M.Yu. Belomyttsev Generalized diagrams and equations of recrystal-	
lization of cold-deformed steel St. 3	. 879
V.M. Kolokol'tsev, E.V. Petrochenko, O.S. Molochkova Influence of	
boron modification and cooling conditions during solidification	
on structural and phase state of heat- and wear-resistant white cast	
iron	887
M.V. Kostina, P.Yu. Polomoshnov, V.M. Blinov, S.O. Muradyan,	
V.S. Kostina Cold resistance of new casting Cr-Mn-Ni-Mo-N	
steel with 0.5 % of N. Part. 1	. 894
To the 90 th Anniversary of Yurii Vladimirovich Tsvetkov	. 907

ISSN: 0368-0797. Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019. Vol. 62. No. 9, pp. 827 – 832. © 2019. Madhawan Chandrawanshi, Rajan Kumar Singh, Sudharshan R.

УДК 669.018.2:629.33

DEVELOPMENT OF HIGH STRENGTH STEEL SHEET WITH IMPROVED STRAIN HARDENABILITY FOR AUTOMOTIVE APPLICATION

Madhawan Chandrawanshi, Assistant Manager, New Product Development (madhawan.chandrawanshi@jsw.in) Rajan Kumar Singh, Manager, New Product Development Sudharshan R., Assistant Manager, New Product Development

> JSW Steel Ltd, Vijayanagar works Toranagallu, Karnataka, 583275

Abstract. Advance high strength steel with minimum UTS of 780 MPa is industrially developed utilizing continuous annealing line (CAL) and Gleeble thermo mechanical simulation. An outline of superior elongation, improved strain hardenability, enhanced strength of developed Fe-C-Mn-Si TRIP assisted steel is described. Correlation amid Simulated result and industrially annealed steel are stabilized for microstructure and mechanical property. Annealing condition is optimized for best combination of strength and formability accordingly. CCT diagram for the selected composition from JMatPro is utilized to optimize rapid cooling rate and over aging section temperature. Final microstructure of developed steel comprises tempered martensite, granular bainite with retained austenite distributed in polygonal ferrite matrix. An evaluation of developed TRIP steel is carried out with the help of microstructure and XRD analysis. It was concluded that strain hardening coefficient of new steel is comparable to that of drawing grades attributable to about 13 % retained austenite in microstructure.

Keywords: TRIP steel, retained austenite, continuous annealing, XRD, transformation, automotive steel, heat treatment.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-827-832

INTRODUCTION

Lately TRIP assisted steel are in extensive demand for automotive application owing to their excellent strength ductility combination. The concern of strict global environment regulation to reduce tail pipe emission and improved fuel efficiency by BIW weigh reduction has further pushed the use of AHSS steels in automotive [1]. Since TRIP steel offer better combination of enhanced fatigue resistance and drawability, they are considered for novel highly formable cold-rolled steel sheet for automobile body application [2]. The strength deformation combination is attributed to TRIP phenomenon where strain-induced phase transformation of retained austenite (RA) renders excellent strain hardenability (n-value) [3]. While evaluating TRIP assisted steel with Ferrite-Martensite Dual phase grade of same strength, the former shows improved strain hardenability and elongation due to TRIP effect. Additionally, improved formability of TRIP-steel can be attributed to their composite like deformation behaviour where retained austenite transformation assists in strain distribution in the softer bainite and ferrite constituents [4-6]. The improved fatigue life is attributed to relaxation of high stressed field during fatigue by transformation of retained austenite to Martensite [7-10]. With said advantages, this study outlines the industrial development of next generation TRIP assisted steel with a tensile strength of atleast 780 MPa.

EXPERIMENTAL

Steel slab of 220 mm thickness with chemical composition (Table 1) as per DIN EN 10338 – HCT780T) grade is industrially produced though basic oxygen furnace (BOF) – RH degasser route in steel melting shop (SMS) and continuously casted subsequently at industrial slab casting machine. Slabs are hot rolled to 2.4 mm at 7-strand hot strip

Table 1

Chemical Composition of HCT780T- TRIP steel

Таблица 1. Химический состав ПНП-стали НСТ780Т

Crada	С	Mn	Si	Р	S	Cr + Mo	Nb + Ti	V
Grade	(Max)	(Max)	(Max)	(Max)	(Max)	(Max)	(Max)	(Max)
HCT780T	0.220	2.000	2.000	0.020	0.005	0.300	0.150	0.050

mill (HSM) keeping the hot finish temperature above A3 and coiling in the range from 550 - 600 °C. Acid pickling and cold rolling (1.2 mm) is carried out at pickling line tandem with cold rolling mill (PLTCM). Cold rolled samples are simulated at Gleeble 3800 thermo mechanical simulator and processed at industrial Continuous annealing line (CAL) respectively. JMatPro simulation software is utilized to generate composition based CCT curves. Tensile tests are carried out as per ISO 6892-1:2009(E) standard in Zwick Roell-100KN tensile testing machine. Microstructure examination is carried in Carl Zeiss Optical microscope at and Hitachi Scanning Electron microscope utilizing SE mode. XRD analysis is done at PANalytical – Empyrean X-ray difractometer with Cu-K α Source.

RESULT AND DISCUSSIONS

Hot Rolled and Cold Rolled Microstructure and Properties

As given in Fig. 1*a*, Ferrite-pearlite microstructure at hot rolled (HR) stage is broken down to elongated ferrite and pearlite microstructure with small precipitates of cementite (Fig 1*b*.) post 50 % cold rolling. Pearlitic microstructure at HR stage is due to high coiling temperature (>550 °C) during hot rolling which is above the bainite start temperature as given in CCT diagram of sleeted steel composition.

CCT Curve and Annealing cycle

Fig. 2*a* and Fig. 2*b* demonstrate TTT and CCT curves respectively acquired from JMatPro Thermo-Physical simulation software to calculate various critical temperature for given TRIP steel composition. As seen in Fig. 2*a* and Fig. 2*b*, Bainite start temperature (B_s) is close to 480 °C where as M_s temperature is close to 380 °C. Based on the CCT curve, Gleeble and in line CAL trials are carried out to optimize the annealing condition for better strength – ductility combination. Fig. 3 depicts typical CAL/Gleeble annealing cycle with different over aging temperature tryouts for Cold rolled Closed Annealed (CRCA) steel sheet.

Microstructure Post Continuous Annealing

Typical mechanical property of Continuous Annealed and Gleeble simulated samples are listed in Table 3. As given in Table 3, excellent combination if Strength (UTS > 850 MPa) with superior elongation and strain hardenability could be achieved post annealing. Annealing with Soaking temperature of 800 °C with cooling rate <25 °C/s and over aging temperature of 450 °C lead to above listed mechanical properties.

Fig. 4*a* and Fig. 4*b* shows the SEM and Optical micrograph of CAL annealed sample annealed at A3–20 °C. Rapid cooling end and Overaging section temperatures



Fig. 1. SEM Micrograph of TRIP Steel, \times 2000: *a* – hot-rolled; *b* – cold rolled

Рис. 1. СЭМ-микрография ПНП-стали, ×2000: *а* – горячекатаная; *b* – холоднокатаная

Table 2

Mechanical properties Hot rolled and Cold Rolled Samples HCT780T steel

Таблица 2. Механические свойства горячеи холоднокатаных образцов стали НСТ780Т

Grade	YS (MPa)	UTS(MPa)	El %, 50 gl
Hot Rolled	660 ± 15	778 ± 12	18 ± 1
Cold Rolled (Full Hard)	1050 ± 10	1170 ± 15	5 ± 1

are kept at B_s -40 °C and B_s -30 °C respectively, where as B_s is Bainite start temperature for given composition calculated from JmatPro. Optical micrograph shows island of Bainite, Retained Austenite (RA) along with small fraction of Martensite (M) distributed in Recrystallized ferrite matrix. Fig. 4c shows distribution of different microstructural constituents where Ferrite is shown as Green, Bainite as Blue and Retained Austenite/Martensite as brown color. XRD diffraction pattern given in Fig. 4d suggested about 13 % of RA in the microstructure where as 25 % Bainite and 55 % Ferrite are calculated from Optical micrograph. Martensite fraction (~7 %) is calculated from deducting



a - TTT diagram; b - CCT diagram

Рис. 2. ПНП-сталь выбранного состава:

а – диаграмма время – температура – выделение; b – термокинетическая диаграмма

RA fraction from RA + M fraction which is about 20 % for given sample.

Annealing Parameters vs. Mechanical Properties

Cold rolled coils and full hard samples are processed at CAL and Gleeble Thermo mechanical simulator respectively at different Soaking (Annealing) and Overaging Temperatures. Mechanical properties are evaluated for optimum strength-ductility balance. Soaking temperature (SS) is varied from A3–100 °C to A3+10 °C, where A3 is upper critical temperature calculated in JMatPro. To study the effect of soaking temperature, rapid cooling (RCS) and Overaging (OAS) temperatures were kept constant as B_s -40 °C and B_s -30 °C respectively. As evident from Fig. 5*a*, superior strength and elongation combination can be achieved at soaking temperature of A3–20 °C having UTS of atleast 850 MPa and Elongation more than 25 %. It is also observed that increasing SS over A3 doesn't have



Рис. 3. Стандартная схема отжига на ЛНО

any significant impact on strength or elongation as keeping soaking temperature above A3 result in larger austenite grain size degrading the final strength. Keeping SS to A3–100 °C (Fig. 5*a*) resulted in poor elongation as at such a low temperature of intercritical annealing, the amount of retained austenite in final microstructure is not sufficient to give sufficient TRIP effect.

To analyze the impact of Overaging temperature as given in typical annealing cycle (Fig. 3), OAS in CAL is varied from B_s -130 to B_s +140 °C while keeping the Soaking temperature constant at A3-20 °C. Similar cycle is simulated in Gleeble as well. Rapid cooling end temperature is always kept OAS+10 °C for each trial. As evident from Fig. 6b an optimum combination of Strength (855 MPa), Elongation (25 %) and excellent strain hardenability (n-value) of 0.22 is achieved at OAS temperature of B_{c} -40 °C at CAL. The result is attributed to 13 % RA along with 55 % ferrite and 25 % Bainite in microstructure (Fig. 4b to Fig. 4d). Keeping OAS temperature down to B_s – 130 °C (Fig. 6*a*) results in elevated strength of 903 MPa due to increased Martensite phase fraction; however the resultant elongation drops significantly due to lower retained austenite (<2 %) in microstructure.

Table 3

Typical Mechanical properties of Trip 780 steel post Annealing

Таблица 3. Стандартные механические	свойства
ПНП-стали 780 после отжига	

Grade	YS (MPa)	UTS (MPa)	El%,50 gl	<i>n</i> -value
CAL	480 ± 9	854 ± 12	25.0 ± 1.0	0.23 ± 0.01
Gleeble	468 ± 13	843 ± 15	24.5 ± 1.5	0.22 ± 0.01



Fig. 4. Continuous annealed microstructures of 780 TRIP steel: a - SEM micrograph; b - optical micrograph; c - color map of distribution of different phases; d - XRD diffraction pattern

Рис. 4. Непрерывно-отожженные микроструктуры ПНП-стали 780: *a* – СЭМ-микрофотография; *b* – оптическая микрофотография; *c* – цветная карта распределения разных фаз; *d* – дифракционная рентгенограмма



Fig. 5. Dependences for CAL and Gleeble Simulation: a – soaking temperature vs. UTS/El %; b – overaging section temperature vs. UTS/El %; l – UTS – CAL; 2 – UTS – Gleeble; 3 – El % – CAL; 4 – El % – Gleeble

Рис. 5. Зависимости для моделирования ЛНО и Gleeble:

a – температуры выдержки от предела прочности на разрыв/El %; b – температуры старения секции от предела прочности на разрыв/El %; l – UTS – CAL; 2 – UTS – Gleeble; 3 – El % – CAL; 4 – El % – Gleeble

CONCLUSION

With selective combination of chemical composition and annealing parameters, HCT 780T Trip steel has been successfully developed industrially and validated through Gleeble simulation. Resultant steel confirm improved strength-drawability combination with excellent strain hardenability. It is also concluded that Keeping SS temperature of A3-30 °C and OAS temperature of B_s -40 °C gives optimum result with 13 % retained austenite for given composition. However, keeping OAS at reduced level of B_s -140 °C and Soaking A3-100 °C resulted in poor elongation.

REFERENCES

- Lee C.G., Kim S.J., Lee T.H. etc. Effects of volume fraction and stability of retained austenite on formability in a 0.1C-1.5Si-1.5Mn--0.5Cu TRIP-aided cold-rolled steel sheet. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004, vol. 371, no. 1-2, pp. 16 – 23.
- Tao Fu-Yong, Jing Liu etc. Effects of cold rolling reduction on retained austenite fraction and mechanical properties of high-Si TRIP steel. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2013, vol. 20, no. 5, pp. 50-56.





- Yong Tian, Jhuang Li. Effects of warm deformation on mechanical properties of TRIP aided Fe-C-Mn-Si multiphase steel. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012, vol. 19, no. 6, pp. 47–52.
- Bhadeshia H.K.TRIP-assisted Steels? *ISIJ Int.* 2002, vol. 42, no. 9, pp. 1059–1060.
- S.Yue, Chiro Diet etc. Thermomechanical processing effects on C-Mn-Si TRIP steels. *Journal of the minerals metals & materials* Society. 1997, vol. 49, no. 9, pp. 59–61.
- 6. Sakuma Yasuharu, Kimura Noritoshi etc. Next-generation highstrength sheet steel utilizing transformation-induced plasticity (TRIP) effect. *Nippon Steel Technical report*. 1995, no. 64: Special Issue on Materials for Automotice Use, article 4.
- Hofmann H., Mattissen D., Schaumann T.W. Advanced cold rolled steels for automotive applications. *Steel Research Int.* 2009, vol. 80, no. 1, pp. 22–28.

- Wang Li, Jin L., Xia, Q., Xun Z. Application of TRIP steel to replace mild steel in automotive parts. In: *Int. Conf. on New Developments in Advanced High Strength Steel Sheetsproceedings. Warrendale, PA, Association for Iron &.* 2004, pp. 31–38.
- **9.** Sakuma W., Matsummura O., TakechiH. Mechanical properties and retained austenite in intercritically heat-treated bainite-transformed steel and their variation with Si and Mn additions. *Metal. Trans. A.* 1991, vol. 22, no. 2, pp. 489–498.
- Vasilakos A.N, Papamantellos K., Hiademenopoulos H. etc. Experimental determination of the stability of retained austenite in low alloy TRIP steels. *Steel Research Int.* 1999, vol. 70, no. 11, pp. 466–471.

Received December 19, 2017 Revised December 20, 2017 Accepted August 8, 2019

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 9. С. 667-832.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО СТАЛЬНОГО ЛИСТА С УЛУЧШЕННОЙ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ПРОКАЛИВАЕМОСТЬЮ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мадхаван Чандраванши, Райан Кумар Сингх, Судхаршан Р.

JSWSteel Ltd, Vijayanagar works, (583275, Индия, Карнатака, Торанагаллу)

Аннотация. Передовая высокопрочная сталь с минимальным пределом прочности на разрыв 780 МПа была разработана промышленным способом с использованием линии непрерывного отжига (ЛНО) и термомеханического моделирования Gleeble. Разработанная Fe-C-Mn-Si ПНП-сталь обладает повышенной деформационной прокаливаемостью, прочностью и относительным удлинением. Корреляция между моделируемым результатом и промышленно отожженной сталью видна по микроструктуре и механическим свойствам. Условия отжига оптимизированы для наилучшего сочетания прочности и формуемости. Термокинетическая диаграмма для выбранной JMatPro композиции используется для оптимизации скорости охлаждения и температурных режимов старения. Конечная микроструктура разработанной стали состоит из закаленного мартенсита и сфероидизированного бейнита с остаточным аустенитом, распределенным в полигональной ферритовой матрице. Оценка разработанной ПНП-стали проводилась с помощью оптического и рентгеноструктурного анализа. В результате исследований установлено, что коэффициент деформационного упрочнения новой стали сравним с коэффициентом упрочнения марок, содержащих приблизительно 13 % остаточного аустенита в микроструктуре.

Ключевые слова: ПНП-сталь, остаточный аустенит, непрерывный отжиг, рентгеноструктурный анализ, трансформация, автомобильная сталь, термообработка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-667-832

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Lee C.G., Kim S.J., Lee T.H. etc. Effects of volume fraction and stability of retained austenite on formability in a 0.1C-1.5Si-1.5Mn--0.5Cu TRIP-aided cold-rolled steel sheet // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 371. No. 1 – 2. P. 16 – 23.
- Tao Fu-Yong , Jing Liu etc. Effects of cold rolling reduction on retained austenite fraction and mechanical properties of high-Si TRIP steel // Journal of Iron and Steel Research International. 2013. Vol. 20. No. 5. P. 50 – 56.
- **3.** Yong Tian, Jhuang Li. Effects of warm deformation on mechanical properties of TRIP aided Fe–C–Mn–Si multiphase steel // Journal of Iron and Steel Research International. 2012. Vol. 19. No. 6. P. 47 52.

- Bhadeshia H.K. TRIP-assisted Steels // ISIJ Int. 2002. Vol. 42. No. 9. P. 1059 – 1060.
- S.Yue, Chiro Diet etc. Thermomechanical processing effects on C-Mn-Si TRIP steels // Journal of the minerals metals & materials Society. 1997. Vol. 49. No. 9. P. 59 – 61.
- Sakuma Yasuharu, Kimura Noritoshi etc. Next-generation highstrength sheet steel utilizing transformation-induced plasticity (TRIP) effect // Nippon Steel Technical report. 1995. No. 64: Special Issue on Materials for Automotice Use, article 4.
- Hofmann H., Mattissen D., Schaumann T.W. Advanced cold rolled steels for automotive applications // Steel Research Int. 2009. Vol. 80. No. 1. P. 22 – 28.
- Wang Li, Jin L., Xia, Q., Xun Z. Application of TRIP steel to replace mild steel in automotive parts // Int. Conf. on New Developments in Advanced High Strength Steel Sheetsproceedings. Warrendale, PA, Association for Iron &. 2004. P. 31 – 38.
- 9. Sakuma W., Matsummura O., Takechi H. Mechanical properties and retained austenite in intercritically heat-treated bainite-transformed

steel and their variation with Si and Mn additions // Metal. Trans. A. 1991. Vol. 22. No. 2. P. 489 – 498.

Vasilakos A.N., Papamantellos K., Hiademenopoulos H. etc. Experimental determination of the stability of retained austenite in low alloy TRIP steels // Steel Research Int. 1999. Vol. 70. No. 11. P. 466 – 471.

Информация об авторах:

Мадхаван Чандравании, помощник менеджера по разработке новых продуктов (madhawanchandrawanshi@jsw.in) Райан Кумар Сингх, менеджер по разработке новых продуктов Судхаршан Р., помощник менеджера по разработке новых продуктов

> Поступила в редакцию 19 декабря 2017 г. После доработки 20 июля 2019 г. Принята к публикации 8 августа 2019 г.

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 833 – 839. © 2019. Ярошевский С.Л., Кочура В.В., Кузнецов А.М., Хайбулаев А.С., Афанасьева З.К.

УДК 669.162.1

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВДУВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПЫЛЕУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ВЫПЛАВКЕ ЧУГУНА

Ярошевский С.Л.¹, д.т.н., профессор, научный консультант кафедры «Руднотермические процессы

и малоотходные технологии» (ira.brust@ukr.net)

*Кочура В.В.*¹, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Руднотермические процессы

и малоотходные технологии» (kochura@ukr.net)

*Кузнецов А.М.*², к.т.н., начальник доменного цеха (aleksandr.kuznetsov@emzsteel.com)

Хайбулаев А.С.², начальник аглодоменной исследовательской группы аглодоменного отдела

технического управления (amina@wn.dn.ua)

Афанасьева З.К.¹, старший преподаватель кафедры «Руднотермические процессы

и малоотходные технологии» (zoya_afanaseva@mail.ru)

 ¹Донецкий национальный технический университет (83001, Украина, Донецк, ул. Артема, 58)
² Енакиевский металлургический завод (86429, Украина, Енакиево, пр. Металлургов, 9)

Аннотация. Разработана методика расчета показателей доменной плавки, позволяющая на основе принципа полной и комплексной компенсации и компенсирующих мероприятий рассчитывать технологические режимы доменной плавки с заменой части кокса дополнительными топливами. Выполнены расчеты эффективности использования природного газа и пылеугольного топлива в условиях доменного цеха Енакиевского металлургического завода. Подтверждена высокая экономическая эффективность использования природного газа и пылеугольного топлива в технологических условиях доменного цеха. Увеличение расхода природного газа от базового уровня (71,8 м³/т чугуна) до 110 м³/т чугуна обеспечивает соответственное повышение производительности доменной печи до 107,6 % и снижение расхода кокса до 417,3 кг/т чугуна (–38,4 кг/т чугуна, –8,42 %). Замена природного газа пылеугольным топливом в количестве 160 кг/т чугуна позволила полностью вывести его из состава дутья. При этом расход кокса снизился до 354,59 кг/т чугуна (–101,1 кг/т чугуна; –22,18 %). Повышение расхода пылеугольного топлива до 200 кг/т чугуна с компенсацией температурой дутья 1200 °C и кислородом дутья 25 % обеспечивает повышение производительности доменной печи до 105,8 % и снижение расхода кокса до 303,8 кг/т чугуна (–151,9 кг/т чугуна, –33,33 %). Высокая эффективность применения пылеугольного топлива в условиях Енакиевского металлургического завода объясняется меньшей его стоимостью по сравнению с природным газом, высоким содержанием углерода в угле и значительно меньшим влиянием на теоретическую температуру горения и другие технологические показатели.

Ключевые слова: природный газ, пылеугольное топливо, кокс, дутье, кислород, чугун, производительность, доменная печь.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-833-839

Введение

Основой экономики металлургии чугуна является снижение расхода твердого топлива – кокса, стоимость которого составляет от 30 до 50 % себестоимости чугуна. За последние 200 лет расход твердого топлива снизился в 8 – 10 раз (до 250 – 350 кг/т чугуна) [1 – 9]. Однако и в настоящее время снижение расхода твердого топлива является основой улучшения эффективности доменной плавки.

Поскольку последствия вдувания дополнительных топлив можно рассчитать, то очевидно, что одновременно с увеличением расхода топлива необходимо применять соответствующие изменения, так называемые «компенсирующие мероприятия», которые должны нейтрализовать негативное влияние комбинированного дутья на технологический режим [10 – 14].

Методика расчета показателей доменной плавки

Метод расчета показателей доменной плавки, разработанный на основе работ профессора Ленинградского политехнического института А.Н. Рамма [11], позволяет на основе принципа полной и комплексной компенсации и компенсирующих мероприятий рассчитывать технологические режимы доменной плавки с заменой части кокса дополнительными топливами.

С целью повышения достоверности расчета и оценки возможности реализации перспективных технологических режимов были обработаны годовые показатели работы зарубежных и отечественных доменных печей за длительный период времени (более 1000 опытов). На основании выполненных статистических исследований предложены определяющие параметры, превышение которых свидетельствует о невозможности реализации данного расчетного режима. Показано, что при достигнутых уровнях качества кокса, железорудного сырья, параметрах температурно-дутьевого режима, в диапазоне расхода кокса от 250 до 600 кг/т чугуна предельными значениями определяющих показателей являются: скорость газа в распаре – 20 м/с, выход горнового газа – 5 тыс. м³/т кокса, выход шлака – 1100 кг/т кокса [14].

Указанные значения определяющих параметров рассматривались авторами как граничные, предельные, разделяющие области реально достижимых и маловероятных расчетных режимов доменной плавки.

Таким образом, по описанной методике принципиально возможен расчет и корректное обоснование технологических режимов с применением дополнительных топлив.

Шихтовые условия

В качестве базового периода расчета принята работа доменной печи (ДП) № 5 филиала № 2 «Енакиевский металлургический завод» (ЕМЗ) ЗАО «Внешторгсервис» (ВТЗ) (полезный объем 1517 м³) в августе 2017 г.

Доменная печь выплавляла чугун с повышенным содержанием серы (0,178%) для дальнейшей переработки в сталь по технологии кислородный конвертер – печь – ковш с внедоменной десульфурацией всего чугуна.

Используемые шихтовые материалы: агломерат ЕМЗ, окатыши Госрезерв, кокс Енакиевского коксохимпрома (ЕКХП), Макеевского и Ясиновского коксохимического завода (КХЗ), в основном КДМ-2 (табл. 1, 2). Коксовый орешек выделялся из отсева металлургического кокса и использовался в шихте с расходом 35,1 кг/т чугуна.

Для изготовления пылеугольного топлива (ПУТ) применялся кузнецкий слабоспекающийся уголь марки СС: зола – 7,04 %, сера – 0,19 %, летучие – 20,71 %, влага – 6,87 %.

Расчетные периоды показателей доменной плавки с высоким расходом природного газа (ПГ) и ПУТ, приведенные в данной работе, выполнены при использовании кокса улучшенного качества «Премиум» и современной подготовки кокса к плавке [15, 16].

Расчет эффективности использования ПГ и ПУТ

Выполнены расчеты изменения технико-экономических показателей доменной плавки при изменении расхода ПГ от 72 до 140 м³/т чугуна и ПУТ от 0 до 200 кг/т чугуна при использовании следующих компенсирующих факторов: вывод ПГ, повышение температуры дутья до 1150 и 1200 °С и повышение содержания кислорода в дутье до 26 %.

Данные расчетов эффективности вдувания ПГ приведены в табл. 3.

В табл. 3 указаны режимы работы доменной печи: базовый режим I (расход ПГ составляет 71,8 м³/т чугуна), повышение температуры дутья до 1150 и 1200 °С (соответственно режимы 2 и 3) и после достижения температуры дутья 1200 °С повышение содержания кислорода в дутье до 24, 25 и 26 % (режимы 4, 5, 6).

В расчетах тепловой режим в печи определялся теоретической температурой горения. На основании промышленного опыта и расчетов принимали, что по мере

Таблица 1

показате.	пи качества	железоруднои	шихты,	70

Table 1. Quality indicators of iron ore charge, %

Поставщик	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Р	С	S	п.п.п.	Fe
Агломерат ЕМЗ	5,46	1,94	57,14	7,56	2,51	15,24	0,04	0,25	0,08	1,34	57,20
Окатыши Госрезерв	7,37	0,35	90,91	0,42	0,32	1,05	0,024	0,23	0,027	0,04	64,45

Таблица 2

Показатели качества кокса различных поставщиков, %

Table 2. Quality indicators of coke from various suppliers, %

Поставщик		Данные поставщика								
		Ac	S	V	M ₂₅	M ₁₀	+80	<25		
Филиал № 4 «ЕКХП» ЗАО «ВТС»	3,0	11,2	1,04	0,8	88,8	6,6	12,8	3.2		
Филиал № 7 «Макеевкокс» ЗАО «ВТС»	4,7	11,1	1,12	0,2	89,5	7.5	13,8	3,9		
Филиал № 6 «ЯКХЗ» ЗАО «ВТС»	4,4	10,9	0,90	86,4	86,4	7,9	10,2	3,4		

Таблица З

Расчет эффективности вдувания ПГ на ДП-5

Наименование		Компе температур	нсация ой дутья, °С	Компенсаци кислородом		, %	
		1150	1200	24	25	26	
Режимы доменной плавки	1	2	3	4	5	6	
Производительность,%	100,0	101,0	102,1	104,3	106,2	107,6	
Кокс сухой скиповой, кг/т чугуна	455,7	440,4	427,8	423,3	421,9	417,3	
Коксовый орешек, кг/т чугуна	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	
Сумма кокса и коксового орешка, кг/т чугуна	490,8	475,5	462,9	458,4	457,0	452,4	
Агломерат ЕМЗ, кг/т чугуна	794	794	793,5	793,5	793,5	793,5	
Окатыши Госрезерв, кг/т чугуна	748,9	749	748,9	748,9	748,9	748,9	
Конвертерный шлак, кг/т чугуна	65,6	66,0	65,6	65,6	65,6	65,6	
Известняк обычный, кг/т чугуна	6,9	5,8	4,85	4,55	4,4	4,1	
Расход сухого дутья, м ³ /т чугуна	1406	1378	1349,5	1299	1257	1224	
Температура дутья, °С	1100	1150	1200	1200	1200	1200	
ПГ, м ³ /т чугуна	71,8	80,0	85	95	100	110	
ПУТ, кг/т чугуна	0	0	0	0	0	0	
Содержание кислорода в дутье, %	22,8	22,8	22,8	24,0	25,0	26,0	
Выход сухого колошникового газа, м ³ /т чугуна	1914	1882	1847	1805	1768	1743	
Температура колошникового газа, °С	167	166	165	156	149	143	
Степень использования СО, доли	0,402	0,399	0,400	0,392	0,386	0,378	
Степень использования H ₂ , доли	0,746	0,740	0,742	0,727	0,716	0,701	
Степень прямого восстановления, доли	0,284	0,275	0,2705	0,258	0,252	0,241	
Выход горновых газов, м ³ /т чугуна	1902	1883	1858	1831	1801	1792	
Выход восстановительных газов, м ³ /т чугуна	816	819	816	844	858	886	
Выход шлака, кг/т чугуна	311	309	307	306	306	305	
Приход серы с шихтой, кг/т чугуна	6,2	6,0	5,9	5,9	5,8	5,8	
Теоретическая температура горения, °С	2092	2091	2100	2101	2112	2104	
Расход условного топлива, кг/т чугуна	579,44	573,80	567,02	574,39	578,92	586,12	
Изменение себестоимости чугуна, руб/т	0	-89,35	-187,62	-86,45	-18,67	76,18	
Определяющие показатели:							
рудная нагрузка, т/т кокса	3,31	3,41	3,51	3,54	3,55	3,59	
выход шлака, кг/т кокса	633	649	662	667	669	674	
выход горнового газа, м ³ /т кокса	3875	3961	4015	3995	3941	3961	
скорость газа в распаре, м/с	9,88	10,23	10,54	10,68	10,70	10,87	

Table 3. Calculation of the efficiency of natural gas injection at blast furnace BF-5

увеличения расхода ПГ при различных режимах доменной плавки теоретическая температура сохраняется на базовом уровне.

Повышение расхода ПГ во втором и третьем режимах (до 80 и 85 м³/т чугуна) при повышении температуры дутья до 1150 и 1200 °С позволило увеличить производительность доменной печи на 1 и 2,1 % и уменьшить расход кокса на 15,3 кг/т чугуна (3,35 %) и 27,9 кг/т чугуна (6,12 %). Себестоимость чугуна снизилась на 89,35 и 187,62 руб/т чугуна по сравнению с базовым режимом.

С увеличением расхода ПГ (до 110 м³/т чугуна) при компенсации кислородом дутья (режимы 4, 5, 6) про-

изводительность доменной печи повышается соответственно до 104,3, 106,2 и 107,6 %; расход кокса плавно снижается до 423,3 кг/т чугуна (-32,4 кг/т чугуна, -7,1 %), 421,9 кг/т чугуна (-33,8 кг/т чугуна, -7,4 %), 417,3 кг/т чугуна (-38,4 кг/т чугуна, -8,42 %). Изменение себестоимости чугуна с выпуска в указанных режимах составляет -86,45, -18,67 и +76,18 руб/т чугуна по сравнению с базовым режимом. Ухудшение себестоимости объясняется высокой стоимостью кислорода.

Выполнены расчеты эффективности доменной технологии при замене природного газа пылеугольным топливом (табл. 4). Вдувание ПУТ в количестве 160 кг/т чугуна позволило полностью вывести из состава дутья ПГ (табл. 4, режим 2). При этом, по сравнению с базовым режимом (режим 1), производительность печи снизилась до 98,96 %, расход кокса уменьшился до 354,59 кг/т чугуна (-101,1 кг/т чугуна, -22,18 %), расход условного топлива снизился до 554,2 кг/т чугуна (-25,23 кг/т чугуна, -4,35 %), теоретическая температура горения повысилась до 2114 °C (+22 °C), себестоимость чугуна снизилась на 593 руб/т чугуна.

При замене ПГ углем теоретическая температура горения сохранялась на базовом уровне.

После повышения расхода ПУТ свыше 160 кг/т чугуна теоретическую температуру повышали, исходя из теоретических соображений и промышленного опыта работы доменных печей [10].

Таблица 4

Расчет эффективности вдувания ПУТ на ДП-5

Table 4. Calculation of the efficiency of pulverized coal injection at blast-furnace BF-5

Националиче	Faza	Вывод	Компел	нсация ой лутья °С	Компенсация кислородом, %			
паименование		ΠГ	1150	1200	24	25	2.6	
Режимы ломенной плавки	1	2	3	4	5	6	7	
Производительность,%	100,0	99.0	100,0	101,0	103.3	105,1	107,1	
Кокс сухой скиповой, кг/т чугуна	455,7	354,6	336,1	318,0	311,1	303,8	306,1	
Коксовый орешек, кг/т чугуна	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	35,1	
Сумма кокса и коксового орешка, кг/т чугуна	490,8	389,7	371,2	353,1	346,2	338,9	341,2	
Агломерат ЕМЗ, кг/т чугуна	794	794	793,5	793,5	793,5	793,5	793,5	
Окатыши Госрезерв, кг/т чугуна	748,9	749	748,9	748,9	748,9	748,9	748,9	
Конвертерный шлак, кг/т чугуна	65,6	66	65,6	65,6	65,6	65,6	65,6	
Известняк обычный, кг/т чугуна	6,9	5,5	4,45	3,5	3,4	3,2	3,4	
Расход сухого дутья, м ³ /т чугуна	1406	1336	1303	1272	1217	1175	1137	
Температура дутья, °С	1100	1100	1150	1200	1200	1200	1200	
ПГ, м ³ /т чугуна	71,8	0	0	0	0	0	0	
ПУТ, кг/т чугуна	0,0	160,0	170	180	190	200	200	
Содержание кислорода в дутье, %	22,8	22,8	22,8	22,8	24,0	25,0	26,0	
Выход сухого колошникового газа, м ³ /т чугуна	1914	1826	1785	1745	1693,5	1654	1618	
Температура колошникового газа, °С	167	161	159,5	154	146,5	139	131	
Степень использования СО, доли	0,402	0,448	0,453	0,457	0,454	0,451	0,450	
Степень использования H ₂ , доли	0,746	0,831	0,840	0,848	0,842	0,837	0,835	
Степень прямого восстановления, доли	0,284	0,303	0,300	0,297	0,300	0,287	0,287	
Выход горновых газов, м ³ /т чугуна	1902	1771	1736	1704	1657	1622	1585	
Выход восстановительных газов, м ³ /т чугуна	816	737	728	719	729	737	740	
Выход шлака, кг/т чугуна	311	310	308	306	306	306	306	
Приход серы с шихтой, кг/т чугуна	6,2	5,5	5,3	5,1	5,1	5,0	5,0	
(S)	1,15	0,95	0,91	0,87	0,85	0,84	0,84	
Теоретическая температура горения, °С	2092	2114	2128	2140	2164	2178	2210	
Коэффициент замены кокса ПУТ, кг/кг		0,63	0,70	0,76	0,76	0,76	0,75	
Расход условного топлива, кг/т чугуна	579,44	554,21	545,69	537,63	540,79	543,53	545,79	
Изменение себестоимости чугуна, руб/т чугуна	0	-593,02	-729,11	-859,6	-825,61	$-801,\!18$	-758,35	
Определяющие показатели:								
рудная нагрузка, т/т кокса	3,31	4,16	4,38	4,60	4,69	4,79	4,76	
выход шлака, кг/т кокса	633	795	830	866	883	901	896	
выход горнового газа, м ³ /т кокса	3875	4545	4681	4826	4789	4785	4646	
скорость газа в распаре, м/с	9,88	13,92	15,69	18,00	19,56	20,69	20,05	

Увеличение расхода ПУТ (свыше 160 кг/т чугуна) осуществляли за счет внедрения компенсирующих мероприятий: повышения температуры дутья до 1150 и 1200 °С (соответственно режимы 3 и 4) и повышения содержания кислорода в дутье до 24, 25 и 26 % (режимы 5, 6, 7). Результаты расчетов (см. табл. 4) по-казывают, что вдувание ПУТ в третьем и четвертом режиме (170 и 180 кг/т чугуна) при повышении температуры дутья до 1150 и 1200 °С позволило снизить расход кокса на 119,6 кг/т чугуна (26,25 %) и 137,7 кг/т чугуна (30,2 %) при незначительном повышении производительности печи (на 1 %). Расход условного топлива при этом уменьшился на 33,75 кг/т чугуна (5,82 %) и 41,61 кг/т чугуна (7,22 %). Себестоимость чугуна снизилась на 729,4 и 859,6 руб/т чугуна.

При дальнейшем повышении расхода ПУТ (до 200 кг/т чугуна) с компенсацией кислородом дутья (режимы 5, 6, 7) производительность доменной печи линейно возрастает до 107,1 % (режим 7); расход кокса плавно снижается до 303,8 кг/т чугуна (–151,9 кг/т чугуна, 33,33 %) в режиме 6, а затем повышается в режиме 7 до 306,1 кг/т чугуна (–149,6 кг/т чугуна, 32,82 %).

Себестоимость чугуна при повышении содержания кислорода в дутье ухудшается: в режимах 5, 6, 7 изменение себестоимости составляет –825,61, –801,18 и –758,35 руб/т чугуна.

Режимы с расходом ПУТ 200 кг/т чугуна с экономической точки зрения вполне удовлетворительны, однако имеет место незначительное превышение определяющего показателя скорости газа в распаре –20 м/с (режимы 6, 7).

Высокие расчетные показатели эффективного использования ПУТ подтверждаются мировым зарубежным опытом: расход ПУТ 180 – 260 кг/т чугуна, расход кокса 230 – 270 кг/т чугуна, степень замены кокса ПУТ 35 – 50 % [17 – 23].

В настоящее время с использованием ПУТ выплавляется более 90 % чугуна в мире.

Выводы

Разработана методика расчета показателей доменной плавки на основе работ профессора Ленинградского политехнического института А.Н. Рамма, позволяющая на основе принципа полной и комплексной компенсации и компенсирующих мероприятий рассчитывать технологические режимы доменной плавки с заменой части кокса дополнительными топливами.

Подтверждена высокая экономическая эффективность использования ПГ и ПУТ в технологических условиях доменного цеха Енакиевского металлургического завода.

Увеличение расхода ПГ от базового уровня (71,8 м³/т чугуна) до 95, 100 и 110 м³/т чугуна обеспечивает соответственное повышение производительности доменной печи до 104,3, 106,2 и 107,6 % и снижение расхода кокса до 423,3 кг/т чугуна (-32,4 кг/т чугуна, -7,1 %); 421,9 кг/т чугуна (-33,8 кг/т чугуна, -7,4 %) и 417,3 кг/т чугуна (-38,4 кг/т чугуна, -8,42 %). При аналогичном увеличении расхода ПГ изменение себестоимости чугуна с выпуска в указанных режимах составляет -86,45, -18,67 и +76,18 руб/т чугуна. Ухудшение себестоимости объясняется высокой стоимостью кислорода.

Замена природного газа пылеугольным топливом в количестве 160 кг/т чугуна позволила полностью вывести его из состава дутья. При этом, по сравнению с базовым режимом, расход кокса уменьшился до 354,59 кг/т чугуна (-101,1 кг/т чугуна, -22,18 %), расход условного топлива снизился до 554,2 кг/т чугуна (-25,23 кг/т чугуна, -4,35 %).

Повышение расхода ПУТ до 200 кг/т чугуна с компенсацией температурой дутья 1200 °С и кислородом дутья 25 % обеспечивает повышение производительности доменной печи до 105,8 %; снижение расхода кокса до 303,8 кг/т чугуна (151,9 кг/т чугуна, –33,33 %); снижение расхода условного топлива до 543,53 кг/т чугуна (– 35,91 кг/т чугуна, – 6,2 %).

Высокая эффективность применения ПУТ объясняется меньшей его стоимостью по сравнению с ПГ, химическим составом (прежде всего, высоким содержанием углерода) и значительно меньшим влиянием на теоретическую температуру горения и другие технологические показатели.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Курунов И.Ф. Доменное производство Китая, Японии, Северной Америки, Западной Европы и России // Металлург. 2010. № 2. С. 69 – 77.
- Shen F., Yang T., Gao B. Technology progress and strategy in blast furnace ironmaking in China // Steel Research International. 2005. Vol. 76. No. 10. P. 676 – 682.
- Zhang S., Yin H. The trends of ironmaking industry and challenges to Chinese blast furnace ironmaking in the 21st century. In: Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI'99) on October 20 – 22, 2009, Shanghai, China. Beijing: Chinese Society for Metals, 2009. P. 2 – 15.
- Production and technology of iron and steel in Japan during 2018 // ISIJ International. 2019. Vol. 59. No. 6. P. 939 – 955.
- Naito M., Tekeda K., Matsui Y. Ironmaking technology for the last 100 years: deployment to advanced technologies from introduction of technological know-how, and evolution to next-generation process // ISIJ International. 2015. Vol. 55. No. 1. P. 7 – 35.
- Dauwels G., Clairay S., Hess E. etc. Stable and efficient blast furnace operation with high PCI and low coke rate at Arcelor Mittal Flat Carbon West Europe // Rev. Met. Paris. 2007. Vol. 104. No. 5. P. 221 – 230.
- Lacroix Ph., Dauwels G., Dufresne P. etc. High blast furnaces productivity operations with low coke rates in the European Union // Rev. Met. Paris. 2001. Vol. 98. No. 3. P. 259 – 268.
- Товаровский И.Г. Доменная плавка. Эволюция, ход процессов, проблемы и перспективы. – Днепропетровск: Пороги, 2003. – 597 с.
- Вегман Е.Ф. Металлургия чугуна / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
- Ярошевский С.Л. Выплавка чугуна с применением пылеугольного топлива. М.: Металлургия, 1988. 176 с.

- Рамм А.Н. Современный доменный процесс. М.: Металлургия, 1980. – 303 с.
- 12. Китаев Б.И., Ярошенко Ю.Г., Лазарев Б.Л. Теплообмен в доменной печи. – М.: Металлургия, 1966. – 355 с.
- Бабий В.И., Куваев В.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
- 14. Ярошевский С.Л., Афанасьева З.К., Кузин А.В. Основные принципы расчета и организации технологии доменной плавки при замене дополнительными топливами 30 – 60 % кокса (отечественный и зарубежный опыт). – В кн.: Творческое наследие Б.И. Китаева // Тр. Междунар. науч.-практич. конф. 11 – 14 февраля 2009 г. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. С. 138 – 148.
- 15. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества / Ю.В. Филатов, Е.Т. Ковалев, И.В. Шульга и др. – Киев: Наукова думка, 2011. – 128 с.
- 16. Теория и практика подготовки металлургического кокса к доменной плавке / В.Г. Гусак, А.М. Кузнецов, А.В. Емченко и др. – Киев: Наукова думка, 2011. – 216 с.
- Langer K. Injection of pulverized coal at Thyssen Krupp Steel // Stahl und Eisen. 2005. No. 11. P. 591 – 594.
- Majeski A., Runstedtler A., D'alessio J., Macfadyen N. Injection of pulverized coal and natural gas into blast furnaces for iron-making:

lance positioning and design $\prime\prime$ ISIJ International. 2015. Vol. 55. No. 7. P. 1377 - 1383.

- Chai Y., Zhang J., Shao Q. etc. Experiment research on pulverized coal combustion in the tuyere of oxygen blast furnace // High Temp. Mater. Proc. 2019. No. 38. P. 42 – 49.
- Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I. Combustion behavior of pulverized coal and ash particle properties during combustion // ISIJ International. 2015. Vol. 55. No. 6. P. 1305 – 1312.
- Babich A., Senk D., Born S. Interaction between co-injected substances with pulverized coal into the blast furnace // ISIJ International. 2014. Vol. 54. No. 12. P. 2704 – 2712.
- 22. Nozawa K., Kasai A., Matsui Y. etc. Combustion behaviors of fine coal and its impact on gas permeability at lower part of blast furnace under high pulverized coal rate operation // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 8. P. 1336 1343.
- Nomura S., Callcott T. Maximum rates of pulverized coal injection in ironmaking blast furnaces // ISIJ International. 2011. Vol. 51. No. 7. P. 1033 – 1043.

Поступила в редакцию 16 июля 2019 г. После доработки 3 сентября 2019 г. Принята к публикации 19 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 833-839.

EFFICIENCY OF INJECTION OF NATURAL GAS AND PULVERIZED COAL AT IRONMAKING

S.L. Yaroshevskii¹, V.V. Kochura¹, A.M. Kuznetsov², A.S. Khaibulaev², Z.K. Afanas'eva¹

¹ Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine ² Yenakiievo Iron and Steel Works, Yenakievo, Ukraine

- Abstract. The method for calculating indicators of blast furnace smelting with replacement of part of coke with additional fuels has been developed on the basis of full and complex compensation and compensating measures. Efficiency of the use of natural gas and pulverized coal in the blast furnace conditions of the Enakievo Metallurgical Plant was calculated and it has been confirmed as rather high. Increase in the consumption of natural gas from the baseline (71.8 m³/t of iron) to 110 m³/t ensures a corresponding increase in productivity of the blast furnace to 107.6 % and a decrease in the consumption of coke to 417.3 kg/t of iron (-38.4 kg/t, -8.42 %). Replacing natural gas with pulverized coal in the amount of 160 kg/t of iron made it possible to completely remove it from the blast. At the same time, coke consumption decreased to 354.59 kg/t of iron (-101.1 kg/t; -22.18 %). Increasing the consumption of pulverized coal fuel up to 200 kg/t of iron with compensation of the blast temperature of 1200 °C and oxygen of the blast of 25 % provides an increase in the productivity of the blast furnace to 105.8 % and reduction of coke consumption to 303.8 kg/t of iron (-151.9 kg/t, -33.33 %). High efficiency of the use of pulverized coal in conditions of the Enakievo Metallurgical Plant is explained by its lower cost compared to natural gas, high carbon content in coal and a significantly lower effect on the theoretical combustion temperature and other technological parameters.
- *Keywords*: natural gas, pulverized coal, coke, blast, oxygen, iron, capacity, blast furnace.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-833-839

REFERENCES

 Kurunov I.F. Blast-furnace smelting in China, Japan, North America, Western Europe, and Russia. *Metallurgist*. 2010, vol. 54, no. 1-2, pp. 114–126.

- Shen F., Yang T., Gao B. Technology progress and strategy in blast furnace ironmaking in China. *Steel Research International*. 2005, vol. 76, no.10, pp. 676–682.
- Zhang S., Yin H. The trends of ironmaking industry and challenges to Chinese blast furnace ironmaking in the 21st century. In: *Proceedings of the 5th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI'99) on October 20 - 22, 2009, Shanghai, China.* Beijing: Chinese Society for Metals, 2009, pp. 2–15.
- Production and technology of iron and steel in Japan during 2018. *ISLJ International.* 2019, vol. 59, no. 6, pp. 939–955.
- Naito M., Tekeda K., Matsui Y. Ironmaking technology for the last 100 years: deployment to advanced technologies from introduction of technological know-how, and evolution to next-generation process. *ISIJ International*. 2015, vol. 55, no. 1, pp. 7–35.
- 6. Dauwels G., Clairay S., Hess E. etc. Stable and efficient blast furnace operation with high PCI and low coke rate at Arcelor Mittal Flat Carbon West Europe. *Rev. Met. Paris.* 2007, vol. 104, no. 5, pp. 221–230.
- Lacroix Ph., Dauwels G., Dufresne P. etc. High blast furnaces productivity operations with low coke rates in the European Union. *Rev. Met. Paris.* 2001, vol. 98, no. 3, pp. 259–268.
- Tovarovskii I.G. Domennaya plavka. Evolyutsiya, khod protsessov, problemy i perspektivy [Blast furnace smelting. Evolution, progress of processes, problems and prospects]. Dnepropetrovsk: Porogi, 2003, 597 p. (In Russ.).
- 9. Vegman E.F. *Metallurgiya chuguna* [Iron-making]. Moscow: Akademkniga, 2004, 774 p. (In Russ.).
- Yaroshevskii S.L. Vyplavka chuguna s primeneniem pyleugol'nogo topliva [Ironmaking with pulverized coal]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 176 p. (In Russ.).
- 11. Ramm A.N. *Sovremennyi domennyi protsess* [Modern blast furnace process]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 303 p. (In Russ.).
- Kitaev B.I., Yaroshenko Yu.G., Lazarev B.L. *Teploobmen v domennoi pechi* [Heat exchange in a blast furnace]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 355 p. (In Russ.).
- **13.** Babii V.I., Kuvaev V.F. *Gorenie ugol'noi pyli i raschet pyleugol'nogo fakela* [Combustion of coal dust and calculation of pulverized coal torch]. Moscow: Energoatomizdat, 1986, 208 p. (In Russ.).

- 14. Yaroshevskii S.L., Afanas'eva Z.K., Kuzin A.V. Main principles of calculation and organization of blast furnace technology with replacing of 30 60 % of coke by additional fuels (domestic and foreign experience) In.: *Tvorcheskoe nasledie B.I. Kitaeva. Trudy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii 11-14 fevralya 2009 g. Ekaterinburg* [Creative Heritage of B.I. Kitaev: Proceedings of the Int. Sci. and Pract. Conf. on February 11-14, 2009, Ekaterinburg]. Ekaterinburg: USTU-UPI, 2009, pp. 138–148. (In Russ.).
- 15. Filatov Yu.V., Kovalev E.T., Shul'ga I.V. etc. *Teoriya i praktika proizvodstva i primeneniya domennogo koksa uluchshennogo kachestva* [Theory and practice of production and use of coke of improved quality]. Kiev: Naukova dumka, 2011, 128 p. (In Russ.).
- **16.** Gusak V.G., Kuznetsov A.M., Emchenko A.V. etc. *Teoriya i praktika podgotovki metallurgicheskogo koksa k domennoi plavke* [Theory and practice of preparing metallurgical coke for blast furnace smelting]. Kiev: Naukova dumka, 2011, 216 p. (In Russ.).
- 17. Langer K. Injection of pulverized coal at ThyssenKrupp Steel. *Stahl* and Eisen. 2005, no. 11, pp. 591–594.
- Majeski A., Runstedtler A., D'alessio J., Macfadyen N. Injection of pulverized coal and natural gas into blast furnaces for iron-making: lance positioning and design. *ISIJ International*. 2015, vol. 55, no. 7, pp. 1377–1383.
- Chai Y., Zhang J., Shao Q. etc. Experiment research on pulverized coal combustion in the tuyere of oxygen blast furnace. *High Temp. Mater. Proc.* 2019, no. 38, pp. 42–49.
- **20.** Ueki Y., Yoshiie R., Naruse I. Combustion behavior of pulverized coal and ash particle properties during combustion. *ISIJ International.* 2015, vol. 55, no. 6, pp. 1305–1312.

- Babich A., Senk D., Born S. Interaction between co-injected substances with pulverized coal into the blast furnace. *ISLJ International*. 2014, vol. 54, no. 12, pp. 2704–2712.
- **22.** Nozawa K., Kasai A., Matsui Y. etc. Combustion behaviors of fine coal and its impact on gas permeability at lower part of blast furnace under high pulverized coal rate operation. *ISIJ International*. 2011, vol. 51, no. 8, pp. 1336–1343.
- Nomura S., Callcott T. Maximum rates of pulverized coal injection in ironmaking blast furnaces. *ISIJ International*. 2011, vol. 51, no. 7, pp. 1033–1043.

Information about the authors:

S.L. Yaroshevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Sci. Advisor of the Chair "Ore-Thermal Processes and Low-Waste Technologies" (ira.brust@ukr.net)

V.V. Kochura, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair "Ore-Thermal Processes and Low-Waste Technologies" (kochura@ukr.net)

A.M. Kuznetsov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Blast-Furnace Workshop (aleksandr.kuznetsov@emzsteel.com)

A.S. Khaibulaev, Head of Research Group of Agglomeration and Blast-Furnace Department of the Engineering Office (amina@wn.dn.ua)

Z.K. Afanas'eva, Senior Lecturer of the Chair "Ore-Thermal Processes and Low-Waste Technologies" (zoya_afanaseva@mail.ru)

Received July 16, 2019 Revised September 3, 2019 Accepted October 19, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 840 – 845. © 2019. Симонян Л.М., Демидова Н.В.

УДК: 669.187.2: 628.511/.512: 504.05/.06

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ДСП*

Симонян Л.М., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий

и защиты металлов (lmsimonyan@yandex.ru)

Демидова Н.В., магистрант (ndemidova_n@mail.ru)

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

Аннотация. Применение оцинкованного лома в качестве шихтового материала электросталеплавильного производства приводит к образованию металлургической пыли, пригодной для извлечения цветных металлов. Содержание хлора и органических соединений в металлошихте может привести к образованию диоксинов и фуранов в процессе электроплавки с их последующим оседанием на электросталеплавильной пыли. В предыдущем исследовании авторами установлено содержание диоксинов и фуранов в пыли на уровне 474 нг/кг пыли. Для изучения поведения диоксинов и фуранов при нагреве пыли разработана методика проведения эксперимента в муфельной печи при температурах 300, 600, 900 и 1150 °C. Исследование химического состава пыли до и после проведения эксперимента позволило установить, что при нагреве происходит десорбция диоксинов и фуранов в интервале температур 300 – 900 °С. Параллельно с десорбцией диоксинов и фуранов протекает испарение некоторых химических соединений, косвенно наблюдаемое по изменению содержания C, Na, СІ, К, РЬ, Zn в образцах. В изученном интервале температур содержание С, Na, Cl снижается до нуля; содержание К уменьшается на 81 %; Рь - на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Изменение содержания остальных компонентов невелико. Полученные данные подтверждают преимущественное нахождение хлора в неорганических соединениях в виде NaCl и KCl, наряду с незначительным присутствием в форме ZnCl, PbCl и PbCl,. Исследование показало необходимость учета присутствия диоксинов и фуранов при создании технологий, направленных на переработку металлургической пыли. Предлагается вводить высокотемпературную обработку пыли (>850 °C) с последующим орошением отходящих газов известковым молочком. Наиболее рациональным представляется принятие мер по снижению эмиссии диоксинов и фуранов в ДСП: проведение дожигания отходящих газов с последующим резким охлаждением во избежание вторичного синтеза экотоксикантов или сокращение количества хлорсодержащих и органических материалов при предварительной подготовке металлошихты.

Ключевые слова: сталеплавильная пыль, переработка пыли, хлор, диоксины, фураны, хлориды металлов, адсорбция.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-840-845

Введение

Процесс выплавки стали в электродуговых печах сопровождается выделением металлургической пыли в диапазоне 10 – 30 кг на тонну стали [1, 2]. Основными ее компонентами являются железо, цветные металлы, а также щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca, Mg и т.д.). Использование оцинкованного лома в шихте приводит к резкому повышению содержания цинка и свинца в пыли ДСП [3, 4]. Содержание их может достигать 40 и 4 % соответственно [2, 3].

Сталеплавильная пыль представляет собой вторичный ресурс, пригодный для извлечения цветных металлов и вовлечения их в новый производственный цикл [5, 6]. Однако эффективность проведения данного процесса существенно снижается при наличии в металлургической пыли хлора [7]. По данным работы [8], содержание хлора в электросталеплавильной пыли составляет 1 – 5 %.

Хлор является чрезвычайно активным химическим элементом, преимущественно встречающимся в приро-

де в виде хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов [9], однако согласно исследованиям [4, 7, 8], в электросталеплавильной пыли, как правило, он присутствует в форме хлоридов натрия и калия, которые имеют низкую температуру плавления (801 и 776 °C соответственно). В связи с этим, при пирометаллургических способах извлечения цинка и свинца из металлургической пыли происходит расплавление рассматриваемых хлоридов с низкой температурой эвтектики 665 °C [10]. Это приводит к снижению температуры испарения (кипения) расплава и возможности перехода в газовую фазу хлоридов натрия и калия при температуррах ниже 1100 – 1300 °C. Возгоняющиеся пары конденсируются совместно с цинком и свинцом, что приводит к загрязнению извлекаемых цветных металлов [8].

В процессе электроплавки в присутствии углеводородного хлорсодержащего сырья и кислорода образуются диоксины и фураны [11, 12]. Максимальная скорость образования диоксинов и фуранов наблюдается в диапазоне температур от 300 до 800 °C с возможным превышением предельно допустимых концентраций в области от 200 до 1200 °C [13]. Диоксины и фураны представляют собой группу высокотоксичных органи-

^{*} Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 12699ГУ/2017.

ческих веществ, оказывающих канцерогенное и тератогенное действия на живые организмы, снижающих их иммунную, репродуктивную и нейроэндокринную функции и провоцирующих острые хронические заболевания [14 – 16].

Значительный молекулярный вес диоксинов и фуранов, высокая адсорбционная способность в совокупности с высокой пористостью электросталеплавильной пыли приводит к их осаждению на поверхности пыли, что повышает ее токсичность [17, 18]. При пирометаллургических способах извлечения цинка и свинца из пыли ДСП возможна десорбция диоксинов и фуранов с поверхности. Это может привести как к превышению предельно допустимых концентраций диоксинов и фуранов в рабочей зоне, так и ускорению миграции диоксинов и фуранов в окружающей среде.

Целью работы является определение изменения содержания диоксинов и фуранов в электросталеплавильной пыли в процессе ее нагрева, разработка рекомендаций по проведению извлечения цинка и свинца из пыли ДСП с учетом присутствия в металлургической пыли диоксинов и фуранов.

Объект исследования

Исследования показали, что содержание диоксинов и фуранов¹, адсорбированных на пыли ПАО «Северсталь», составляет 474 нг/кг [19]. На основе предварительных исследований авторами разработана методика термической обработки образцов пыли в интервале температур 300 – 1150 °C.

Проведен анализ содержания элементов в пыли ДСП. Общий элементный состав пыли определяли методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, содержание цинка и свинца – атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, содержание утлерода и серы – сжиганием в токе кислорода с последующей ИКспектроскопией, содержание влаги – методом гравиметрии в ООО «АНСЕРТЭКО»². Элементный состав³, % (по массе): 40,0 Fe; 13,7 Zn; 0,8 Pb; 1,74 C; 0,47 S; 6,0 Ca; 2,6 Mn; 1,3 Si; 2,8 Na; 1,5 Mg; 1,8 Cl; 1,0 K; 0,2 Al; 0,1 P; 0,2 Cr; 0,2 Cu; 0,05 Ti. Остальное – предположительно кислород. Влага в образцах не превышала 0,25 %.

Методика и порядок проведения экспериментов

Нагрев и выдержку образцов пыли из рукавных фильтров ПАО «Северсталь» проводили в муфельной

² ООО «Аналитический сертификационный и эколого-аналитичекий центр «Ансертэко».

³ Относительное стандартное отклонение 2 – 7 %; нижняя граница определяемых веществ 0,05 %.

печи СНОЛ 3/11-В, оснащенной вытяжкой, при воздушной атмосфере.

Обработку образцов выполняли при пяти значениях температуры: 300, 600, 900, 1150 °С. При каждой температуре она осуществлялась отдельно. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, начальная температура – 25 °С, длительность выдержки – 1 ч.

Для равномерного нагрева пыли по высоте навеску пыли (150 г) укладывали в шесть алундовых тиглей⁴ равными слоями (по 25 г в каждый). Схема расположения тиглей в муфельной печи представлена на рис. 1.

Высота слоя составляла примерно 2,5 – 3,0 см. Тигли с образцами пыли помещали в муфельную печь, затем нагревали и выдерживали 1 ч. После извлечения образцов пыли из муфельной печи их помещали в эксикатор для охлаждения (на сутки). Массу навески пыли после термической обработки определяли на весах MW-II-300 с точностью ±0,005 г.

Убыль массы определяли по разности до и после термической обработки. После нагрева при температурах 300 и 600 °С исследуемая пыль остается в рассыпчатом виде, но незначительно меняет цвет. При 900 °С происходит спекание частичек пыли, которое легко разрушается при небольшом усилии. При 1150 °С металлургическая пыль спекается в единый монолит, обладающий высокой прочностью. Образцы металлургической пыли до и после эксперимента представлены на рис. 2.

Все образцы до и после проведения эксперимента были направлены в профильную лабораторию аналитической экотоксикологии для определения содержания диоксинов и фуранов.

Методика исследования содержания диоксинов и фуранов в пыли ДСП

Метод основан на экстракции полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов органическими растворителями из проб, в которые предваритель-





Fig. 1. Crucibles arrangement in the muffle furnace

 $^4D = 52$ MM; d = 26 MM; H = 38 MM.

¹ ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.56-08 (ФР.1.31.2014.17405). Методика измерений массовой доли полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов в почвах, грунтах, илах, донных отложениях, шламах, летучей золе методом хромато-масс-спектрометрии. Лаборатория аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова.



Рис. 2. Образцы металлургической пыли до (*a*) и после проведения эксперимента при *T*, °C: 300 (*b*); 600 (*b*); 900 (*c*); 1150 (*d*)

Fig. 2. Samples of metallurgical dust before (a) and after experiment at T, °C: 300 (δ); 600 (s); 900 (z); 1150 (∂)

но введены изотопно-меченые стандарты-имитаторы, очистке экстракта от сопутствующих соединений, мешающих определению полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, и последующем их количественном определении с помощью сочетания высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Для проведения анализа пробы предварительно высушивают до воздушно-сухого состояния при температуре не более 35 °С и измельчают до размера частиц менее 0,25 мм. Масса анализируемой пробы в зависимости от содержания диоксинов и фуранов составляет 1 – 50 г. Перед экстракцией в пробу вносят изотопно-меченые внутренние стандарты-имитаторы (СИ-1 и ВСИ-1а или ВСИ-1) в количестве 100 – 200 пг, разбавленные 1 см³ 95 %-ного раствора ацетона. Экстракция протекает в аппарате Сокслета. Очистка экстракта осуществляется на хроматографических колонках. Экстракт упаривают до объема около 2 см³ на ротационном испарителе.

Калибровка прибора и построение градуировочных прямых производится по контрольной пробе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ПЫЛИ ДСП ПРИ НАГРЕВЕ И ВЫДЕРЖКЕ

Результаты анализа содержания диоксинов и фуранов в пыли ДСП при ее нагреве и выдержке приведены ниже:

Температура, °С Содержание ДиФ, нг/кг пыли

25	171
300	440
600	0,35
900	0,1
1150	0,1

Можно видеть, что при нагреве образцов пыли до 300 °C содержание диоксинов и фуранов в ней меняется незначительно. При нагреве в диапазоне температур 300 – 600 °C содержание диоксинов и фуранов существенно снижается до 0,35 нг/кг пыли. Затем (температура 600 – 900 °C) содержание диоксинов и фуранов уменьшается до 0,1 нг/кг пыли. К этому моменту содержание диоксинов и фуранов снижается на 99,9 %. Дальнейший нагрев не приводит к изменению содержания диоксинов и фуранов в пыли ДСП.

Динамика изменения содержания диоксинов и фуранов, а также интенсивность их удаления из пыли представлены на рис. 3.

Отметим, что интенсивность удаления диоксинов и фуранов плавно возрастает на интервале температур 25 – 600 °C, достигая максимума. При температурах 600 – 900 °C интенсивность удаления диоксинов и фуранов резко снижается до практически нулевых значений, которые сохраняются и при температуре 1150 °C.

Разрушение диоксинов и фуранов протекает при температурах свыше 800 – 850 °С [11, 15], поэтому можно предположить, что диоксины и фураны десорбируют с поверхности исследуемой пыли при температурах свыше 300 °С.

Поведение других компонентов, содержащихся в пыли ДСП, приведено на рис. 4.



Рис. 3. Изменение содержания диоксинов и фуранов в пыли ДСП при ее нагреве и выдержке: *1* – экспериментальные данные; *2* – интенсивность удаления диоксинов и фуранов

Fig. 3. Changes in the content of dioxins and furans in EAF dust particle during its heating and exposure:

1 - experimental data; 2 - removal rate of dioxins and furans



Рис. 4. Динамика содержания Zn (1), Na (2), Cl (3), C (4), K (5), Pb (6) в пыли ДСП при ее нагреве и выдержке

Fig. 4. Dynamics of the content of Zn (1), Na (2), Cl (3), C (4), K (5), Pb (6) in EAF dust particle during its heating and exposure

В ходе проведения эксперимента установлено, что при нагреве пыли до 1150 °С содержание в ней С, Na, Cl снижается до нуля; содержание К уменьшается на 81 %; Pb – на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Изменение содержания остальных компонентов невелико. Полученные данные подтверждают преимущественное нахождение хлора в неорганических соединениях в виде NaCl и KCl, наряду с незначительным присутствием в форме ZnCl, PbCl и PbCl₂ [5, 7].

Выводы

Диоксины и фураны, образующиеся в процессе электросталеплавильного производства, частично оседают на металлургической пыли, повышая ее токсичность. Работа с таким продуктом, особенно его нагрев свыше 300 °C, сопровождается десорбцией диоксинов и фуранов, представляющих опасность для окружающей среды и организма человека, поэтому контакт с пылью должен проводится в помещениях, оборудованных системой газоочистки, а сотрудники, непосредственно работающие с ней, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты (кожи и органов дыхания).

Разрушение диоксинов и фуранов протекает преимущественно при температуре 800 – 850 °C, что необходимо учитывать при создании технологий, направленных на переработку металлургической пыли: вводить высокотемпературную обработку пыли (>850 °C) с последующим орошением отходящих газов известковым молочком.

Наиболее рациональным представляется принятие мер по снижению эмиссии диоксинов и фуранов при выплавке стали в ДСП. Самый простой вариант – проведение дожигания отходящих газов с последующим резким охлаждением во избежание вторичного синтеза экотоксикантов [20]. Более эффективный вариант – сокращение количества хлорсодержащих и органических материалов при предварительной подготовке металлошихты. Исследования [21] подтверждают экономическую эффективность предварительной подготовки металлошихты в сравнении с организацией мероприятий по снижению содержания диоксинов и фуранов в отходящих газах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Mohammad Al-Harahsheha, Awni Al-Otoom, Leema Al-Makhadmah, Ian E. Hamilton, Sam Kingman, Sameer Al-Asheha, Muhanned Hararah. Pyrolysis of poly (vinyl chloride) and–electric arc furnace dust mixtures // Journal of Hazardous Materials. 2015. No. 299. P. 425 – 436.
- Mohammad Al-harahsheh, Jomana Al-Nu'airat, Awni Al-Otoom etc. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol.7. No 1. Article 102812.
- Mamdouh Omran, Timo Fabritius. Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating // Separation & Purification Technology. 2019. No. 210. P. 867 – 884.
- Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T. etc. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts // International Journal of Mineral Processing. 2005. No. 75. P. 1 – 20.
- Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaxing Yan etc. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. No. 149. P. 1079 – 1100.
- Gomez E., Amutha Rani D., Cheeseman C.R. etc.Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review // Journal of Hazardous Materials. 2009. No. 161. P. 614 – 626.
- Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2011. No. 190. P. 639 – 644.
- Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzina, Nestor Cezar Heckb, Antônio Cezar Faria Vilelac. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes // Journal of Materials Research & Technology. 2016. No. 4. P. 194 – 202.

- 9. Бердников В.И., Гудим Ю.А. Условия образования диоксинов при высокотемпературном сжигании хлорсодержащих материалов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 2. С. 77 82.
- Utigard T.A., Friesen K., Roy R.R. etc. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing // The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS). 1998. No. 11. P. 38 – 43.
- Pedro Antunes, Paula Viana, Tereza Vinhas etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal // Chemosphere. 2012. No. 88. P. 1332 – 1339.
- 12. Haifeng Li, Wenbin Liu, Chen Tang etc. Emission profiles and formation pathways of 2,3,7,8-substituted and non-2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in secondary copper smelters // Science of the Total Environment. 2019. No. 649. P. 473 – 481.
- Кузнецов Н.П., Тетенев В.А., Хайбулин Р.Г. Технические решения по предотвращению образования диоксинов при термической утилизации промышленных отходов // Обезвреживание, утилизация и переработка промышленных отходов. 2014. № 2. С. 7 12.
- Mukherjee A., Debnath B., Sadhan Kumar Ghosh. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas // Procedia Environmental Sciences. 2016. No. 35. P. 528 – 540.
- Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace // Environment International. 2004. No. 30. P. 219 – 233.

- 16. Brenda Eskenazi, Marcella Warner, Paolo Brambilla etc. The Seveso accident: A look at 40 years of health research and beyond // Environment International. 2018. No. 121. P. 71 – 84.
- Rezaei E., Farahani A., Buekens A. etc. Dioxins and furans releases in Iranian mineral industries // Chemosphere. 2013. No. 91. P. 838 – 843.
- 18. Мещеряков А.В. Рукавные фильтры для металлургии на европейский уровень качества // Сб. докл. IV Междунар. конф. «Металлургия ИНТЕХЭКО 2011» (Москва, 29 30 марта 2011 г.). М.: ООО «ИНТЕХЭКО», 2011. С. 77 79.
- Симонян Л.М., Демидова Н.В. Диоксины и фураны в цинкосодержащей металлургической пыли: процессы формирования и поведение // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 557 – 563.
- 20. Караченцова А.Н., Пономарев А.Я. Проблемные вопросы обеспечения экологической безопасности при утилизации хлорорганических пестицидов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. № 4. С. 208 – 213.
- Корнеев С.В., Кабишов С.М. Экологические аспекты использования металлолома в металлургическом производстве // Литье и металлургия. 2015. № 4. С. 123 130.

Поступила в редакцию 19 марта 2019 г. После доработки 28 марта 2019 г. Принята к публикации 2 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 840-845.

DIOXINS AND FURANS' BEHAVIOR IN THE PROCESS OF ZINC AND LEAD REMOVING FROM EAF DUST

L.M. Simonyan, N.V. Demidova

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

Abstract. The use of galvanized scrap as a charge material for electric steel-smelting production leads to formation of metallurgical dust suitable for extraction of non-ferrous metals. Chlorine and organic compounds content in metallurgical charge can lead to dioxins and furans formation in the process of electric smelting with their subsequent sedimentation on EAF dust. In the previous study we determined dioxins and furans content in dust at the level of 474 ng/kg of EAF dust. The methodology for conducting an experiment in a muffle furnace at temperatures of 300, 600, 900 and 1150 °C was developed for the study of dioxins and furans' behavior during dust heating. Investigation of EAF dust chemical composition before and after the experiment made it possible to establish that desorption of dioxins and furans occurs during heating in the temperature range of 300 - 900 °C. In parallel with dioxins and furans' desorption some chemical compounds evaporate indirectly and it is determined by calculation of changes in the content of C, Na, Cl, K, Pb, Zn in the sample. In the studied temperature range, the content of C, Na, Cl decreases to zero; K content is reduced by 81 %; Pb content is reduced by 83.5 %. Reduction of Zn content does not exceed 5 %. Change in content of the remaining components is insignificant. The obtained data confirm the predominant presence of chlorine in inorganic compounds in forms of NaCl and KCl, along with a slight presence in forms of ZnCl, PbCl, and PbCl₂. The study revealed the need of consideration of dioxins and furans' presence during development of technologies aimed at metallurgical dust processing. It is proposed to perform high-temperature processing of dust (>850 °C) with the subsequent irrigation of exhaust gases with lime milk. The most rational ways to decrease dioxins and furans' content in EAF dust are conducting afterburning of exhaust gases, followed by rapid cooling in order to avoid secondary synthesis of ecotoxicants or reducing the amount of chlorine-containing and conventional materials during pretreatment of metals.

Keywords: steel-making dust, dust processing, chlorine, dioxins, furans, metal chlorides, adsorption.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-840-845

REFERENCES

- Mohammad Al-Harahsheha, Awni Al-Otoom, Leema Al-Makhadmah, Ian E. Hamilton, Sam Kingman, Sameer Al-Asheha, Muhanned Hararah. Pyrolysis of poly(vinyl chloride) and–electric arc furnace dust mixtures. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, no. 299, pp. 425–436.
- Mohammad Al-harahsheh, Jomana Al-Nu'airat, Awni Al-Otoom, Isra'a Al-hammouri, Huda Al-jabali, Mais Al-zoubi, Shaima'a Abu Al'asal. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, vol. 7, no. 1, article 102812.
- Mamdouh Omran, Timo Fabritius. Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating. *Separation & Purification Technology*. 2019, no. 210, pp. 867–884.
- Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T., Woodcock J.T., Italiano J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *International Journal of Mineral Processing*. 2005, no. 75, pp. 1–20.
- Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaxing Yan, Zhizhong Li, Jiann-Yang Hwang, Yuanbo Zhang, Guanghui Li, Tao Jiang. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*. 2017, no. 149, pp. 1079–1100.
- Gomez E., Amutha Rani D., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, no. 161, pp. 614–626.

- 7. Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, no. 190, pp. 639–644.
- 8. Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzina, Nestor Cezar Heckb, Antônio Cezar Faria Vilelac. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research & Technology*. 2016, no. 4, pp. 194–202.
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. Conditions for formation of dioxins at high-temperature combustion of chlorine-containing materials. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 2, pp. 77–82. (In Russ.).
- Utigard T.A., Friesen K., Roy R.R., Lim J., Silny A., Dupuis C. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. 1998, no. 11, pp. 38–43.
- Pedro Antunes, Paula Viana, Tereza Vinhas, J. Rivera, Elvira M.S.M. Gaspar. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*. 2012, no. 88, pp. 1332–1339.
- 12. Haifeng Li, Wenbin Liu, Chen Tang, Rongrong Lei, Wen Zhu. Emission profiles and formation pathways of 2,3,7,8-substituted and non-2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in secondary copper smelters. *Science of the Total Environment*. 2019, no. 649, pp. 473–481.
- **13.** Kuznetsov N.P., Tetenev V.A., Khaibulin R.G. Technical solutions to prevent the formation of dioxins during thermal disposal of industrial waste. *Obezvrezhivanie, utilizatsiya i pererabotka promyshlennykh otkhodov.* 2014, no. 2, pp. 7–12. (In Russ.).
- Mukherjee A., Debnath B., Sadhan Kumar Ghosh. A review on technologies of removal of dioxins and furans from incinerator flue gas. *Procedia Environmental Sciences*. 2016, no. 35, pp. 528–540.
- Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace. Environment International. 2004, no. 30, pp. 219–233.
- Brenda Eskenazi, Marcella Warner, Paolo Brambilla, Stefano Signorini, Jennifer Ames, Paolo Mocarelli. The Seveso accident:

A look at 40 years of health research and beyond. *Environment International*. 2018, no. 121, pp. 71–84.

- Rezaei E., Farahani A., Buekens A., Chen T., Lu S.Y., Habibinejad M., Damercheli F., Andalib Moghadam S.H., Gandomkar M., Bahmani A. A. Dioxins and furans releases in Iranian mineral industries. *Chemosphere*. 2013, no. 91, pp. 838–843.
- Meshcheryakov A.V. Baghouses for metallurgy of European quality level. In: *Sb. dokl. 4 Mezhdunarodnoi konf. «Metallurgiya INTEKhEKO 2011» 29 30 marta 2011g., Moskva* [Procs. 4th Int. Conf. "Metallurgiya INTEKHEKO 2011", March 29 30, 2011, Moscow]. Moscow: 2011, pp. 77–79. (In Russ.).
- Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans in zinc-containing metallurgical dust: behavior and formation processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 557–563. (In Russ.).
- Karachentsova A.N., Ponomarev A.Ya. Problematic issues of environmental safety during organochlorine pesticides disposal. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve.* 2014, no. 4, pp. 208–213. (In Russ.).
- **21.** Korneev S.V., Kabishov S.M. Ecological aspects of metal scrap use in metallurgical industry. *Lit'e i metallurgiya*. 2015, no. 4, pp. 123–130. (In Russ.).
- *Acknowledgements*. The work was financially supported by the Foundation of Innovations Promotion for the UMNIK program, the agreement No. 12699GU/2017.

Information about the authors:

L.M. Simonyan, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lmsimonyan@yandex.ru)

N.V. Demidova, MA Student (ndemidova_n@mail.ru)

Received March 19, 2019 Revised March 28, 2019 Accepted October 2, 2019 ISSN: ОЗ68–О797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 846 – 851. © 2019. *Акбердин А.А., Карбаев М.М.*

УДК 669.018

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ БАРИЯ И БОРА ИЗ ОКСИДОВ

Акбердин А.А., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией «Бор» (akberdin.38@mail.ru) **Карбаев М.М.,** магистр техники и технологии

> Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (100009, Караганда, Казахстан, ул. Ермекова, 63)

Аннотация. Сплавы бора и бария применяют для улучшения качества чугуна, стали, алюминия и других металлов. Первые промышленность выпускает преимущественно в виде ферробора, содержащего, в зависимости от марки, 6 – 17 % бора. Производят его дорогостоящим алюминотермическим способом из-за использования борного ангидрида и алюминиевого порошка. При этом неизбежно присутствие в металле алюминия, который ухудшает технологические свойства чугунов и образует строчечные глиноземистые включения в стали. Внепечное удаление алюминия приводит к окислению бора и потерям его со шлаками. Поэтому предлагаются новые способы выплавки борсодержащих ферросплавов. Из разработок последнего времени можно отметить технологию производства борсодержащего ферросилиция, опробованную в промышленных условиях. Но его использование может быть ограничено при выплавке низкокремнистых марок стали. Барий относится к эффективным модификаторам. В связи с низкой растворимостью в железе его производят в виде сплавов с кремнием или алюминием. В первом случае образуются силициды (BaSi, BaSi,) и потому такие сплавы называют силикобарием или ферросилицием с барием. Но объемы производства силикобария значительно уступают производству традиционных ферросплавов. В настоящей работе изучена возможность производства борбариевого ферросплава, поскольку предполагалось, что одновременное присутствие в нем бария и бора может обеспечить потребности промышленности. На первом этапе рассмотрен химизм превращений в безжелезистой системе BaO-B₂O₃-C. Анализ этой системы представляет также интерес для синтеза тугоплавких композиционных материалов на основе карбидов бора, бария и гексаборида бария в целях создания средств защиты от проникающей радиации, материалов для нелинейной оптики, термоэмиссионных катодов. Выполнен полный термодинамический анализ химических взаимодействий в этой системе в диапазоне температур 1400 – 3000 К. Установлена динамика изменения состава продуктов взаимодействия оксидов бария и бора с углеродом и между собой в зависимости от температуры. Показана возможность формирования конденсированной металлической фазы за счет карбидов бора (B_4C) и бария (BaC_2), а также гексаборида бария (BaB₆). Полученные данные могут служить основой для создания нового ферросплава, одновременно содержащего бор и барий.

Ключевые слова: барий, бор, углерод, восстановление, карбид бария, карбид бора, гексаборид бария.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-846-851

Введение

Сплавы бора и бария применяют для улучшения качества чугуна, стали, алюминия и других металлов [1-5]. Первые промышленность выпускает преимущественно в виде ферробора, содержащего, в зависимости от марки, 6-17% бора. Производят его дорогостоящим алюминотермическим способом из-за использования борного ангидрида и алюминиевого порошка [6]. При этом неизбежно присутствие в металле алюминия, который ухудшает технологические свойства чугунов и образует строчечные глиноземистые включения в стали. Поэтому предлагаются новые способы выплавки борсодержащих ферросплавов. Из разработок последнего времени можно отметить технологию производства борсодержащего ферросилиция, опробованную в промышленных условиях [7].

Барий относится к эффективным модификаторам. В связи с низкой растворимостью в железе его производят в виде сплавов с кремнием или алюминием [8 – 10]. В первом случае образуются растворимые в железе силициды (BaSi, BaSi₂) и потому такие сплавы называют силикобарием или ферросилицием с барием. Но объемы производства силикобария значительно уступают производству традиционных ферросплавов из-за ограниченности их применения для выплавки низкокремнистых сталей.

В настоящей работе рассмотрена возможность производства борбариевого сплава. Предполагалось, что одновременное присутствие в нем бария и бора может обеспечить потребности промышленности. На первом этапе рассмотрен химизм превращений в безжелезистой системе $BaO-B_2O_3-C$. Анализ этой системы представляет также интерес для синтеза тугоплавких композиционных материалов в целях создания средств защиты от проникающей радиации, материалов для нелинейной оптики, термоэмиссионных катодов [11–13].

Методы исследования

В работе использован метод термодинамического моделирования, эффективность применения которого

для создания новых металлов и технологий показано в ряде работ [14-20]. Оксидная часть шихты сформирована на основе диаграммы состояния системы BaO-B₂O₃. Для предварительной оценки состава конденсированных фаз и пополнения справочной базы компьютерной программы расчетным путем построена диаграмма фазового состава системы Ba-B-C (рис. 1) с помощью термодинамически-диаграммного метода [21, 22]. Для этого на треугольник Ba-C-B нанесены имеющиеся в этой системе бинарные соединения BaC₂, B₄C, BaB₆, сформирован четырехугольник веществ BaB₆-BaC₂-C-B₄C и по его диагоналям написана реакция

$$2BaC_{2} + 3B_{4}C = 2BaB_{6} + 7C.$$
 (1)

Для нее изменение энергии Гиббса при 1973 К составляет $\Delta G_{1973 \text{ K}} = -138,44 \text{ кДж/моль}$, что означает возможность протекания реакции в прямом направлении и сосуществования ее продуктов (BaB₆ + C). По этой причине на диаграмме (см. рис. 1) они соединены прямой. Наличие линии BaB₆-C делает однозначным сосуществование фаз BaB₆-BaC₂ и BaB₆-B₄C без проведения термодинамических расчетов и завершает триангуляцию системы Ba-C-B с установлением четырех элементарных треугольников сосуществующих фаз: Ba-BaB₆-BaC₂, BaB₆-BaC₂-C, BaB₆-C-B₄C и BaB₆-B₄C-B (см. рис. 1).

Результаты исследования и их анализ

Полученные данные показывают, что бинарными продуктами взаимодействия в системе $BaO-B_2O_3-C$ могут быть бораты бария, а также карбиды бора (B_4C), бария (BaC_2) и гексаборид бария (BaB_6). Численное соотношение фаз в системе $BaO-B_2O_3-C$ установлено расчетным путем.



Рис. 1. Диаграмма фазового состава системы Ва-С-В



Первая шихта выбрана в высокотемпературной части квазибинарной системы 3BaO·B₂O₂-BaO. В массовом исчислении она содержала 89,8 г ВаО и 10,2 г В₂О₃. Расчеты вели в диапазоне температур 1400 – 3000 К при давлении в системе 0,1 МПа. Использованная компьютерная программа ТЕРРА [14] фиксирует появление фаз при их концентрации $10^{-30} - 10^{-20}$ массовых долей. Для облегчения анализа полученных результатов за нижнее пороговое значение приняли 10⁻³. Построенный по результатам расчетов рис. 2 показывает динамику изменения фазового состава продуктов плавки в массовых долях. Можно видеть, что взаимодействие в шихте оксидов бария и бора приводит к образованию ортобората бария Ва₃В₂О₆(с). В соответствии с принятой шихтовкой имеется и свободный BaO(с). Он первым начинает взаимодействовать с углеродом, давая карбид BaC₂(c) и обеспечивая присутствие бария в конденсированной фазе вплоть до температуры 1780 К. Можно полагать, что в этом случае реализуется реакция

$$BaO + 3C = BaC_2 + CO.$$
 (2)

В последующем, при исчерпании BaO(c), в восстановительный процесс вовлекается $Ba_3B_2O_6(c)$ по реакции

$$Ba_{3}B_{2}O_{6} + 6C = 2BaC_{2} + BaB_{2}O_{4} + 2CO.$$
 (3)

Однако востановление бария из него затруднено изза пониженной активности в борате бария [23], что видно по незначительным изменениям количества карбида бария, Ba₃B₂O₆(c), углерода и его оксида.

Лишь к температуре 2170 К и за ее пределами идет интенсивное восстановление бария углеродом до карбида. Обеднение $Ba_3B_2O_6(c)$ по барию приводит, согласно реакции (3), к появлению метабората бария $BaB_2O_4(c)$. По достижению температуры 2300 К свободный углерод шихты оказывается практически исчерпанным и содержание $BaC_2(c)$ достигает максимального значения. За пределами данной температуры наблюдается снижение концентрации BaC_2 и появление гексаборида бария $BaB_6(c)$. Можно полагать, что причиной этого является взаимодействие карбида бария с метаборатом бария по реакции

$$3 BaB_2O_4 + 6 BaC_2 = BaB_6 + 12 CO + 8 Ba(\Gamma).$$
 (4)

Она протекает при высоких температурах и можно ожидать появления в газовой фазе свободного Ba(г) (рис. 2). Преобладает здесь CO – продукт восстановления оксидов углеродом и карбидом бария. В незначительном количестве имеются BO, B_2O_2 , B_2O_3 , BaO, BC₂, CO₂.

При формировании шихты в богатой борным ангидридом части диаграммы BaO-B₂O₃ картина химических взаимодействий меняется. Полученные расчетом данные



Fig. 2. Phase composition of the products of smelting the charge 89.8 g. BaO + 10.2 g. B_2O_3

для второй шихты состава 35,51 г Ва
О+64,49 г В $_2 \mathrm{O}_3$ показаны на рис. 3.

До начала восстановительных процессов взаимодействия оксидов бария и бора в шихте образуется метаборат бария $BaB_2O_4(c)$. Избыточное по отношению к этому соединению количество борного ангидрида присутствует в виде свободного $B_2O_3(c)$. Его взаимодействие с углеродом по реакции

$$2B_{2}O_{3} + 7C = B_{4}C + 6CO$$
 (5)

приводит к образованию и накоплению карбида бора $B_4C(c)$ вплоть до 1850 К. После исчерпания B_2O_3 подъем температуры не приводит к заметному изменению состава продуктов плавки. Восстановительные процессы с участием $BaB_2O_4(c)$ затруднены. Лишь к температуре 2200 К обнаруживается появление BaB_6 при одновременном падении концентраций $B_4C(c)$ и свободного углерода C(c) (см. рис. 3). Можно полагать, что протекает реакция

$$BaB_2O_4 + B_4C + 3C = BaB_6 + 4CO.$$
 (6)

Ранее при разработке технологии производства силикобария были проведены обширные теоретические и экспериментальные исследования. Представляет интерес сравнение химизма превращений в ранее изученной системе $BaO + SiO_2 + C$ [8] и исследуемой в настоящей работе $BaO - B_2O_3 - C$, отличающихся видом кислотного оксида.

В публикациях отмечается, что в основе углеродотермической технологии выплавки сплавов с кремнием и барием (силикобария) лежит взаимодействие диоксида кремния и сульфата бария с углеродом:

$$BaSO_4 + SiO_2 + 4C = BaSi + SO_2 + 4CO.$$
(7)

Учет стадийности приводит к следующим реакциям:

BaO + SiC = BaSi + CO,
$$\Delta G_T^{\circ} = -238\ 235 - 200,57T;$$
 (8)

$$BaC_2 + SiO_2 = BaSi + 2CO, \Delta G_T^{\circ} = -46\ 659 - 327, 5T.$$
 (9)

Основываясь на реакции (8), ключевую роль в производстве сликобария отводят карбиду кремния (SiC). Од-



Fig. 3. Phase composition of the products of smelting the charge 35.51 g. BaO + 64.49 g. B_2O_3

нако нельзя исключать участия в этом и карбида бария, поскольку реакция с его участием энергетически более выгодна, чем с карбидом кремния, что видно по выражениям для оценки изменения энергии Гиббса. Отметим также, что в рассматриваемой системе более вероятно образование $BaSi_2 (\Delta G_{298,15}^{\circ} BaSi_2 = -258\ 677,9\ Дж/моль)$, чем $BaSi (\Delta G_{298,15}^{\circ} BaSi = -24\ 238,10\ Дж/моль)$ [24].

На рис. 4 приведены некоторые результаты термодинамического анализа химических превращений в системе BaO + SiO₂ + C с использованием комплекса Астра [8]. Видно, что по мере расходования углерода (C) доминирующей фазой становится карбид кремния (SiC), достигающий максимальной концентрации к 1973 К.

К температуре 2473 К концентрация силицида бария (BaSi₂) достигает максимума, падая до минимума за пределами этой температуры. Вероятной причиной последнего может быть переход бария и его оксида в газовую фазу, когда их количество здесь сопоставимо с количеством СО и SiO [8]. Восстановителями в этой системе выступают С, SiC и BaC₂, а в системе BaO-B₂O₃-C таковыми являются C, B₄C и BaC₂.

Выводы

Анализ полученных данных позволяет заключить, что в системе $BaO-B_2O_3-C$ конденсированными продуктами плавки могут быть BaC_2 , B_4C и BaB_6 . В зависимости от поставленных целей их количество в продуктах плавки можно менять, задаваясь разным соотношением BaO/B_2O_3 в исходной шихте. Полученные данные могут служить основой для создания нового ферросплава, одновременно содержащего бор и барий. Наличие в Казахстане и России больших запасов баритовых и боратовых руд делает актуальным проведение экспериментальных иследований по получению борбариевого ферросплава.



Рис. 4. Конденсированные фазы в системе BaO + SiO₂ + C [8]: $l - C; 2 - SiC; 3 - Si; 4 - BaC_2; 5 - BaSi_2$



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Ахмадеев А.Ю. Модифицирование коррозионностойкой стали барийсодержащими сплавами // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2008. № 7. С. 15 – 17.
- Wan Yong, Chen Weiqing. Effect of boron content on the microstructure and magnetic properties of non-oriented electrical steels // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2015. 30. No. 3. P. 574 – 579.
- Johnson M., Backerud L. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys // Z. Metallkd. 1996. Vol. 87. No 3. P. 216 – 220.
- Müller K. Kornfeinung und Veredelung von Al-Si-Gußlegierungen im Wechselspiel der Zusätze // Erstarrung metallischer Shmelzen in Forschung und Gießereipraxis, Symposium, 1999, Ed. Andreas Ludwig, P. 199 – 204.
- Isagulov A., Akberdin A., Sultangaziyev R. etc. Diagram of equilibrium phase composition of Fe C– Si B system // Metalurgija. 2016. No. 3. P. 305 – 308.
- Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
- Жучков В.И. Комплексные ферросплавы: состав, производство, применение // Матер. Междунар. конф. «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли». – Караганда, 2013. С. 61 – 64.
- Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. – М.: Металлургия, 1990. – 104 с.
- Рябчиков И.В., Григорьев Ю.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия сульфатов магния и щелочноземельных металлов с углеродом // Тр. XIII Междунар. науч. конф. «Современные проблемы электрометаллургии стали». 2007. Ч. І. С. 61 – 65.
- Агеев Ю.А., Козлов Ю.Е., Рябчиков И.В. Поведение серы в углетермическом процессе выплавки ферросилиция с барием из сульфатного сырья // Сб. «Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов». – Челябинск: Металлургия, 1990. С. 61 – 66.
- Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
- 12. Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г. Метаборат бария ВаВ₂O₄ – материал для нелинейной оптики // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 741 – 763.
- Бугаев А.С., Виноградова Е.М., Егоров Н.В. Автоэлектронные катоды и пушки. – Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2018. – 288 с.
- 14. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. Третий Междунар. симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сб. материалов. Т. І. – Иваново, 2002. С. 217 – 220.
- Smith W. R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. – NY: John Wiley, 1982. – 364 p.
- Van Zeggeren F., Storey S.H. The computation of Chemical Equilibria. – Oxford: Cambridge University Press, 1970. – 176 p.
- Thermodynamic Properties of Individual Substances / Gurvich L.V. ed. 4th edition in 5 vols. Vol. 1. Part 2. NY, L.: Hemisphere Pub Co., 1994. – 340 p.
- Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A. etc. FactSage Thermochemical Software and Databases // Calphad. 2002. Vol. 26. No. 2. P. 189 – 228.
- Bale C.W., Belisle E., Chartrand P. etc. FactSage Thermochemical Software and Databases – recent developments // Calphad. 2009. Vol. 33. No. 2. P. 311.
- Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database // Pori: Outokumpu research OY. 2002 (www.outotec.com).

- Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
- Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 50. Вып. 1. С. 169.
- 23. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г. Термодинамические свойства расплавов систем SrO-B₂O₃ и BaO-B₂O₃ // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1761 – 1767.
- 24. Салина В.А., Байсанов С.О. Диаграммы фазового строения металлических систем: Ba-Si-Mn, Ba-Fe-Si, Si-Fe-Mn, Ba-Mn-Fe, Ba-Fe-Si-Mn // Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Повышение качества образования и научных исследований» в рамках VII Сатпаевских чтений. Экибастуз: ЕИТИ им. К. Сатпаева, 2008. С. 289 294.

Поступила в редакцию 10 июня 2019 г. После доработки 6 октября 2019 г. Принята к публикации 23 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 11, pp. 846-851.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS AT CARBOTHERMAL REDUCTION OF BARIUM AND BORON FROM OXIDES

A.A. Akberdin, M.M. Karbaev

Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Republic of Kazakhstan

- Abstract. Alloys of boron and barium are applied to improve the quality of cast iron, steel, aluminum and other metals. The first industry produces mainly in the form of ferroboron, containing 6-17 % of boron depending on the brand. It is produced by an expensive aluminothermic method due to the use of boric anhydride and aluminum powder. At the same time, presence of aluminum in the metal is inevitable, it degrades the technological properties of cast iron and forms line alumina inclusions in steel. Extra-furnace removal of Al leads to oxidation of boron and its loss with slags. Therefore, the authors have proposed new methods for smelting boron-containing ferroalloys. Recent developments include the production technology of boron-containing ferrosilicon, which has been tested in industrial conditions. But its use may be limited in smelting of low-silicon steel grades. Barium is an effective modifier. Due to its low solubility in iron, it is produced in the form of alloys with silicon or aluminum. In the first case, silicides (BaSi, BaSi₂) are formed and therefore such alloys are called silicon barium or ferrosilicon with barium. In present work, there has been studied the possibility of producing modifier with boron and barium ferroalloy. It was believed that the simultaneous presence of barium and boron in it can be demand for industry. At the first stage, chemistry of transformations in BaO-B2O3-C ironless system was considered using the carbothermic method. A complete thermodynamic analysis of chemical interactions in this system was performed in the temperature range of 1400 - 3000 K. Possibility of the formation of a condensed metal phase due to boron carbides (B₄C) and barium (BaC₂), as well as barium hexaboride (BaB₆) is shown. The obtained data can serve as the basis for creation of a new ferroalloy simultaneously containing boron and harium
- *Keywords*: barium, boron, carbon, reduction, barium carbide, boron carbide, barium hexaboride.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-846-851

REFERENCES

- Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Akhmadeev A.Yu. Modification of corrosion-resistant steel by barium containing alloys. *Cherna*ya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya". 2008, no. 7, pp. 15–17. (In Russ.).
- Wan Yong, Chen Weiqing. Effect of boron content on the microstructure and magnetic properties of non-oriented electrical steels. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2015, vol. 30, no. 3, pp. 574–579.
- Johnson M., Backerud L. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys. *Z. Metallkd*. 1996, vol. 87, no. 3, pp. 216–220.

- Müller K. Kornfeinung und Veredelung von Al Si Gußlegierungen im Wechselspiel der Zusätze. Erstarrung metallischer Shmelzen in Forschung und Gießereipraxis, Symposium, 1999, Andreas Ludwig ed., pp. 199–204. (In Germ.).
- Isagulov A., Akberdin A., Sultangaziyev R., Kim A., Kulikov V., Isagulova D. Diagram of equilibrium phase composition of Fe-C-Si-B system. *Metalurgija*. 2016, no. 3, pp. 305–308.
- Gasik M.I., Lyakishev N.P. *Teoriya i tekhnologiya elektrometallurgii ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloys electrometallurgy]. Moscow: Intermet Inzhiniring, 1999, 764 p. (In Russ.)
- Zhuchkov V.I. Complex ferroalloys: composition, production, application. In: *Materialy Mezhd. konf. "Problemy i perspektivy raz-vitiya gorno-metallurgicheskoi otrasli"* [Materials of Int. Conf. «Problems and Prospects of Mining and Metallurgical Industry»]. Karaganda, Kazakhstan, 2013, pp. 61– 64.
- 8. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. *Tekhnologiya ferrosplavov so shchelochnozemel'nymi metallami* [Technology of ferroalloys with alkalineearth metalls]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 104 p. (In Russ.).
- Ryabchikov I.V., Grigor'ev Yu.V. Thermodynamic analysis of interaction of magnesium sulfate and alkaline-earth metals with carbon. In: *Tr. XIII mezhd. nauch. konf. "Sovremennye problemy elektrometallurgii stali", 2007, Ch. I.* [Proc. of the 13th Int. Sci. Conf. "Modern problems of steel electrometallurgy", 2007, Part I], pp. 61–65. (In Russ.).
- Ageev Yu.A., Kozlov Yu.E., Ryabchikov I.V. Behavior of sulfur at coal-thermal smelting of ferrosilicon with barium from sulphate raw materials. In: *Sbornik: Sovershenstvovanie sortamenta i tekhnologii proizvodstva ferrosplavov* [Directory. Improvement of assortment and production technology of ferroalloys]. Chelyabinsk: Metallurgy, 1990, pp. 61–66. (In Russ.)
- 11. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgy, 1976, 560 p. (In Russ.).
- Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G. Barium borate β-BaB₂O₄ as a material for nonlinear optics. *Russian Chemical Reviews*. 2002, vol. 71, no. 8, pp. 651–671.
- **13.** Bugaev A.S., Vinogradova E.M., Egorov N.V. *Avtoelektronnye katody i pushki* [Autoelectronic cathodes and guns]. Dolgoprudnyi: Intellekt, 2018, 288 p. (In Russ.).
- 14. Trusov B.G. TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria in plasma-chemical systems. In: *Sbornik: 3-i mezh-dunarodnyi simpozium po teoreticheskoi i prikladnoi plazmokhimii: T. I.* [Papers of the 3rd Int. Symp. on Theoretical and Applied Plasma Chemistry: Vol. 1]. Ivanovo, 2002, pp. 217–220. (In Russ.).
- 15. Smith W. R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. NY: John Wiley, 1982.
- 16. Van Zeggeren F., Storey S.H. *The computation of Chemical Equilibria*. Oxford: Cambridge University Press, 1970, 176 p.
- Thermodynamic Properties of Individual Substances. Gurvich L.V. ed. 4th edition in 5 vols. Vol. 1, Part 2. NY, L.: Hemisphere Pub Co., 1994, 340 p.
- 18. Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksen G., Hack K., Ben Mahfound R., Melancon J., Pelton A.D., Peterson S. FactSage

Thermochemical Software and Databases. *Calphad*. 2002, vol. 26, no. 2, pp. 189–228.

- Bale C.W., Belisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melancon J., Pelton A.D., Robelin C., Peterson S. FactSage Thermochemical Software and Databases – recent developments. *Calphad*. 2009, vol. 33, no. 2, p. 311.
- **20.** Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. *Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database.* Pori: Outokumpu research OY. 2002 (www.outotec.com).
- **21.** Berezhnoi A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova Dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
- Protsyuk A.P., Karapet'yants M.Kh. Thermodynamic study of processes in multicomponent systems. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1977, vol. 50, Issue 1, p. 169. (In Russ.).
- **23.** Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurina N.G., Tyurina Z.G. Thermodynamic properties of melts of SrO-B₂O₃ and BaO-B₂O₃ systems. *Russian Journal of General Chemistry*. 2006, vol. 76, no. 11, pp. 1687–1692.
- 24. Salina V.A., Baisanov S.O. Phase structure diagrams of metallic systems: Ba-Si-Mn, Ba-Fe-Si, Si-Fe-Mn, Ba-Mn-Fe, Ba-Fe-Si-Mn. In: *Tr. Mezhd. nauchno prakt. konf. "Povyshenie kachestva obrazovaniya i nauchnykh issledovanii" v ramkakh VII Satpaevskikh chtenii* [Papers of Int. Sci. Pract. Conf. "Improving the Quality of Education and Research" in the framework of the 7th Satpaev Readings]. Ekibastuz: EITI im. K. Satpaeva, 2008, pp. 289–294. (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Akberdin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory "Boron" (akberdin.38@mail.ru)

M.M. Karbaev, Master of Engineering and Technology

Received June 10, 2019 Revised October 6, 2019 Accepted October 23, 2019 ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 852 – 859. © 2019. Филонов М.Р., Санин В.В., Аникин Ю.А., Костицына Е.В., Видинеев С.Н.

УДК 669.1:691.735

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cu ПРИ ИХ ОХЛАЖДЕНИИ В ВИСКОЗИМЕТРЕ*

Филонов М.Р., д.т.н, профессор, проректор по науке и инновациям (filonov@misis.ru) Санин В.В., инженер 1 кат. (sanin@misis.ru) Аникин Ю.А., к.т.н., ведущий научный сотрудник НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» (otcm2004@mail.ru) Костицына Е.В., к.т.н., научный сотрудник НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» (ek-misis@mail.ru) Видинеев С.Н., бакалавр (ser vid@mail.ru)

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

Аннотация. Сплавы Fe-Cu можно охарактеризовать как систему с несмешивающимися компонентами (HK). Это утвержление основано на слабой взаимной растворимости в твердом состоянии. Кроме того, при малом содержании углерода система Fe-Cu расслаивается и в жидком состоянии. Сплавы с НК имеют простой фазовый состав из практически чистых компонентов. Данное обстоятельство определяет значительный практический интерес к ним. Определенные успехи достигнуты в технологии производства демпфирующих сплавов системы Fe-Cu-Pb. При оптимально подобранной технологии можно получить конечный продукт, сочетающий свойства чистых компонентов сплава в необходимой для практического применения пропорции. Например, в сплавах Fe-Cu диамагнитная медь обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью, а ферромагнитное железо – повышенными по сравнению с медью прочностными характеристиками. При определенным образом организованной структуре сплава можно получить либо конечный продукт, обладающий высокой электропроводностью и теплопроводностью меди, повышенными прочностными свойствами железа, либо магнитотвердый материал с пластичностью меди. При исследовании сплавов системы железо – медь основное внимание уделялось структурным исследованиям и измерениям служебных свойств. При этом не анализировалась динамика образования макро- и микроструктуры сплавов. В настоящей работе методами высокотемпературной вискозиметрии исследовалась именно динамика образования макроструктуры твердой фазы, обогащенной железом, в процессе кристаллизации расплава при его охлаждении. Учитывая определяющее влияние скорости охлаждения расплава на размер и морфологию кристаллизующихся включений, а также значительную величину двухфазной области, особое внимание было уделено теплофизическому анализу режима измерения. Проведен анализ достоверности полученных результатов на основе теории метода измерения вязкости. Исследовано двухфазное состояние расплавов системы Fe-Cu при их охлаждении по изменению декремента затухания. Проведен анализ теплофизических процессов, протекающих при измерении декремента затухания. Установлено, что данный процесс проходит в квазиравновесных условиях и скорость охлаждения близка к нулевой. Отсутствуют градиенты температуры как по радиусу, так и по высоте. Для исследуемых составов Fe₅₀Cu₅₀, Fe₄₀Cu₆₀, Fe₃₀Cu₇₀ определена динамика выпадения твердой фазы.

Ключевые слова: сплавы системы Fe-Cu, несмешивающиеся компоненты, вязкость, декремент затухания, вискозиметр.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-852-859

В последнее время особое внимание уделяется разработке технологий получения сплавов или композитов железо – медь с высокой коэрцитивной силой [1 - 12]. Применяются различные технологические схемы: закалка из расплава в виде ленты [1], методы порошковой металлургии [2 - 5], электроосаждение сплавов [6], микроволновое спекание [8], импульсное электроосаждение [10]. Рассматриваются теоретические аспекты данной проблемы [7, 9, 11, 12], но при этом в литературе практически отсутствуют данные по структуре и динамике ее образования в литых сплавах Fe-Cu. Именно динамика образования структуры сплавов железо – медь в двухфазной области ($T_L - T_S$) является основным предметом исследования в данной работе.

При анализе диаграммы состояния системы Fe-Cu (рис. 1) следует обратить внимание на две особенности системы. Во-первых, на практическое отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии, а по некоторым данным [13], для эквимольного состава, и в жидком. Во-вторых, на наличие в системе широкой ($T_I - T_S = 300$ °C) двухфазной области. Можно предположить, что структура этих сплавов во многом определяется процессами, проходящими при кристаллизации расплава в двухфазной области. При получении материалов из расплава методом кристаллизации на их структуру реально можно влиять через скорость охлаждения, термомеханическую обработку и легирование. Косвенные данные по динамике формирования структуры при охлаждении в двухфазной области можно получить, исследуя зависимость декремента

^{*} Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки № 11.1397.2017/ПЧ.



Fig. 1. State diagram of Fe-Cu system

затухания крутильных колебаний от температуры (при нагреве и охлаждении) в вискозиметре. Цель работы – исследовать двухфазное состояние расплавов системы Fe-Cu при их охлаждении по изменению декремента затухания.

Для исследования двухфазной области расплавов системы Fe-Cu использовался высокотемпературный вискозиметр ВИК-ВМР. Образцы для измерения предварительно приготавливались в вакуумно-индукционной печи Leybold-Heraeus по стандартной технологии в вакууме с последующим отбором проб в кварцевые трубки [14, 15]. Контрольные образцы сплава Fe₃₀Cu₇₀ изготавливались по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16, 17].

Учитывая влияние скорости охлаждения на структуру сплавов, проведен анализ теплофизических процессов, протекающих при измерении декремента затухания. В вискозиметре образец в алундовом тигле, подвешенном на вольфрамовой нити, помещался в изотермическую зону цилиндрического графитового нагревателя, окруженного тепловыми экранами. Конец вольфрамрениевой термопары был расположен непосредственно под днищем тигля. Распределение температуры по объему образца в зависимости от времени охлаждения получен из решения уравнения теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),\tag{1}$$

где λ – коэффициент теплопроводности; *С* – теплоемкость на единицу объема.

Начальное условие $T = T_0$ при t = 0, т. е. в начале весь образец имеет температуру T_0 .

При определении граничных условий следует учитывать, что охлаждение внутренней поверхности нагревателя и образца происходит по закону излучения Стефана – Больцмана. Однако аналитическое решение уравнения (1) предполагает охлаждение по Ньютону. Чтобы воспользоваться аналитическим решением, проведена следующая процедура. Тепловой поток при охлаждении образца по Ньютону равен

$$q_{\rm N} = \alpha (T_s - T_h). \tag{2}$$

Тепловой поток по закону Стефана – Больцмана равен

$$q_{\rm s} = \sigma \left(T_s^4 - T_h^4 \right), \tag{3}$$

где α – коэффициент теплопередачи; σ – постоянная Стефана – Больцмана; T_s – температура образца; T_h – температура стенки нагревателя.

Приравнивая тепловые потоки (2) и (3), получен эффективный коэффициент теплопередачи в интересующем интервале (от 1000 до 1400 °С) для температуры образца. Граничные условия имеют вид:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T - T_h)$$
для $r = R;$ (4)

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha (T - T_h)$$
для $z = L$ и $z = -L.$ (5)

Аналитическое решение уравнения (1) с заданными начальными и граничными условиями приведено в работе [18]. Результаты расчетов показаны на рис. 2, 3. Входные параметры для расчетов: R = 0,01 м; L = 0,01 м; $C = 4,032 \cdot 10^6$ Дж/(м³·K); $\alpha = 700$ Дж/(м²·c); $\lambda = 320$ Дж/(м·c).

За счет высокой теплопроводности «медной» составляющей сплава образец быстро (за 10 – 20 с) реа-



Рис. 2. Зависимость изменения температуры от времени в середине образца при его охлаждении

Fig. 2. Dependence of temperature change on time in the middle of the sample during its cooling



Рис. 3.Зависимость изменения температуры от радиальной координаты в середине образца (*a*) и высоты образца на шестой секунде охлаждения (б)

Fig. 3. Dependence of temperature change on: radial coordinate in the middle of the sample (a) and height of the sample at the 6th second of cooling (δ)

гирует на изменение температуры в печи (см. рис. 2). Иными словами, темп охлаждения задает тепловая инерция печи. Опытным путем установлено, что время, необходимое для достижения теплового равновесия при уменьшении температуры на 10 - 20 °C, составляет 10 - 15 мин. Следовательно процесс измерения декремента затухания проходит в квазиравновесных условиях и скорость охлаждения близка к нулевой [12]. Отсутствуют градиенты температуры как по радиусу, так и по высоте (см. рис. 3), т. е. процесс появления твердой фазы при охлаждении проходит с равной вероятностью по всему объему образца.

Эксперименты по измерению декрементов затухания проводились в режиме охлаждения от температур выше T_L , через температуру ликвидус, далее в двухфазной области ($T_L < T < T_S$) до полного затвердевания образца (см. рис. 1). Температуру снижали на 10 – 20 °С после каждого измерения и выдерживали 10 – 15 мин, что обеспечивало квазиравновесный режим охлаждения образца и измерения декремента затухания. Исследовались образцы, содержащие Си, % (вес.): 50, 60, 70, 80, 90. Результаты измерений показаны на рис. 4.

Температурные зависимости декрементов затухания для всех исследованных сплавов имеют максимум в области температуры ликвидус. В работе [19] проводились систематические исследования температурных зависимостей декрементов затухания для аморфизуюцихся расплавов на основе Fe–B и Co–B и были получены кривые аналогичной формы. Исходя из этого, левая (низкотемпературная) ветвь температурной зависимости декремента определяется динамикой кристаллизации расплава в двухфазной области. Основываясь на теории метода измерения вязкости путем регистрации декремента и периода затухания крутильных колебаний тигля с расплавом [20], можно достаточно строго доказать данное утверждение. Центральное место в теории метода занимает функция трения, полученная автором работы [20] в результате решения уравнения Новье–Стокса:

$$L = -4\pi\eta R^2 H\beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 8\pi R^2 \frac{k^2}{\nu^2} \sum_n \frac{th(\theta_n H)}{\mu_n^2 \theta_n^3}, \quad (6)$$

где J_1 и J_2 – функции Бесселя первого и второго рода;

$$k = \frac{\delta}{\tau} + i \frac{2\pi}{\tau} \beta = R \sqrt{\frac{k}{\nu}} \Theta_n^2 = \mu_n^2 - \frac{k}{\nu}, \qquad (7)$$

где H – высота образца; R – радиус образца; v – кинематическая вязкость; η – динамическая вязкость; μ_n – характеристические числа.

Характеристические числа определяются из уравнения $J_1(\mu_n R) = 0.$

Функция трения является комплексной:

$$L(v) = \operatorname{Re}[L(v)] + Im[L(v)]i = L1(v) + L2(v)i.$$
(8)

Из теории метода следует, что если составить функции

$$F(\mathbf{v}) = L1(\mathbf{v}) + \frac{\delta}{2\pi} L2(\mathbf{v})C(\mathbf{v}) = 2K \left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0}\right), \quad (9)$$

где δ – декремент затухания колебаний; τ – период колебаний, то вязкость рассчитывается как корень неявного уравнения

$$P(v) = F(v) - C(v) = 0.$$
 (10)

Функция F имеет куполообразную зависимость от вязкости, а функция C зависит от декремента затухания и параметров подвески (рис. 5).



Точки пересечения кривых определяют значения кинематической вязкости расплава, соответствующие измеренной величине декремента затухания. Если расплав слабовязкий, то выбирается левая точка пересечения (см. рис. 5), если сильновязкий, то правая точка. Ког-



Рис. 5. Зависимость функций F и C от вязкости: $l-F(\mathbf{v}); 2-C(\mathbf{v})$

Fig. 5. Dependence of *F* and *C* functions on viscosity: l - F(v); 2 - C(v)

да функция C(v) только касается максимума функции F(v), то величина декремента затухания, определяющая функцию С(v), является максимально возможной для данных параметров установки. Понятие максимального декремента затухания вытекает из цилиндрической симметрии гидродинамической задачи (4). При малых значениях вязкости в круговом колебательном движении участвует узкий слой у стенки тигля. Увеличение вязкости приводит к увеличению толщины слоя и, соответственно, росту декремента затухания. Когда толщина слоя сравнима с радиусом тигля, декремент достигает максимального значения и дальнейшее увеличение вязкости приводит к уменьшению декремента вплоть до δ₀ (нулевой декремент затухания подвесной системы без жидкости). Такая картина полностью не реализуется на одном веществе в одном эксперименте. Однако существуют композиции (в частности некоторые аморфизующиеся расплавы [19]), на которых в одном эксперименте наблюдается переход от слабо вязкого к средне вязкому состоянию в области максимума функции F(v)(см. рис. 5).

Если на политермах декремента затухания есть максимум, то возможны три варианта объяснения данного факта. Первое – вязкость начинает уменьшаться с уменьшением температуры после максимума (левая ветвь кривых, см. рис. 4), но вязкость всегда растет с уменьшением температуры. Второе – вязкость рас-

плава в области максимума декрементов из слабо вязкого состояния переходит в средне вязкое (кривая F(v), см. рис. 5). Однако максимальное значение декремента затухания зависит от параметров установки (в основном от радиуса тигля) и вычисляется по теории метода касанием кривой C(v) максимума кривой F(v). Максимальное значение декремента для данных условий измерения $\delta_{max} = 0,36$. Измеренные максимальные декременты существенно ниже этого значения (см. рис. 4). Следовательно, форма политерм декрементов определяется не изменением вязкости. Третье – температуры максимумов декрементов соответствуют температурам ликвидус исследованных расплавов и уменьшение декрементов (левые ветви кривых, см. рис. 4) вызывается гидродинамическими факторами, не связанными с вязкостью расплава и определяемыми появлением твердой фазы в двухфазной области.

Выпадение твердой фазы на стенках тигля в начале затвердевания могло бы привести к росту твердой корки и уменьшению эффективного радиуса столба остающейся жидкости, но это противоречит выводам теплофизического анализа, проведенного ранее (см. рис. 3) – твердая фаза может выпадать по всему объему тигля с равной вероятностью. Если воспользоваться правилом рычага для диаграммы состояния (см. рис. 1), то можно оценить динамику выпадения твердой фазы в расплавах Fe-Cu. Температура ликвидус на диаграмме слабо зависит от состава в интервале концентраций меди от 20 до 80 % (вес.). Поэтому для исследуемых составов $Fe_{50}Cu_{50}$, $Fe_{40}Cu_{60}$, Fe₃₀Cu₇₀ динамику выпадения твердой фазы можно определить следующим образом. Доля твердой фазы при T₁ - 10 °C: 37, 25, 12,5 % соответственно. Доля твердой фазы при T_s: 50, 40, 30 % соответственно. Поскольку сплавы $Fe_{20}Cu_{80}$, $Fe_{10}Cu_{90}$ находятся на резко уменьшающейся с составом кривой Т₁, то для них доля твердой фазы при температуре ликвидус равна нулю, а при температуре солидус – 20 и 10 % соответственно.

Резкое выпадение ощутимого количества твердой фазы в узком температурном интервале ($T_L > T > T_L - 10$ °C) для сплавов с 50, 60 и 70 % меди приводит к уменьшению декрементов затухания до величин, близких к δ_0 (см. рис. 4). Это не характерно для подобных сплавов, особенно для сплава $Fe_{30}Cu_{70}$, для которого даже при температуре, близкой к солидусу, доля жидкой фазы составляет около 70 % и, следовательно, потери на вязкое трение ощутимы при затухании крутильных колебаний. Резкое падение декрементов с уменьшением температуры от T_L до $T_L - 20$ °C (см. рис. 5) связано не столько с самим фактом выпадения некоторого количества твердой фазы, сколько с ее морфологией и макроструктурой.

Проанализируем политерму декремента затухания сплава $Fe_{10}Cu_{90}$ (см. рис. 4). При охлаждении в температурном интервале от 1350 °C (T_L) до 1200 °C выпадает от 0 до 5 % твердой фазы. Если бы кристаллизация

происходила с образованием множества частиц новой фазы, равномерно распределенных по всему объему тигля, то система представляла собой суспензию с вязкостью, определяемой формулой А. Эйнштейна $\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi)$ для частиц сферической формы [20]. Для эллипсоидов (в зависимости от отношения длин осей) коэффициент при ф (объемная доля) может достигать значения 13,6 [5]. Однако частицы имеют не сферическую или эллипсоидную форму, так как в этом случае расплав в виде суспензии оставался бы слабо вязким и декремент увеличивался бы с уменьшением температуры (левая ветвь кривой F(v), рис. 6) за счет увеличения η₀ и φ. Этого не наблюдается – декремент затухания для сплава $\mathrm{Fe}_{10}\mathrm{Cu}_{90}$ уменьшается в интервале температур 1350 - 1200 °C. Такое поведение декремента, сопровождающееся ростом вязкости, характерно для сильновязких жидкостей (правая ветвь кривой F(v), см. рис. 6). Видимо твердая фаза выпадает в виде длинных и тонких образований (нитей) с получением суспензий, схожих с жидкими кристаллами, но только вместо длинных молекул присутствуют жгутики твердой фазы. Суспензии с такого рода частицами, включая жидкие кристаллы, автор работы [6] относит к сильно вязким. При охлаждении ниже 1200 °С концентрация «нитей» достигает критического значения, они начинают образовывать жесткий каркас или трехмерную сеть, и суспензия превращается в единое целое, а декремент резко уменьшается до δ_0 (см. рис. 5).

Для дополнительной проверки данного предположения проведено два эксперимента. Детально измерены декременты затухания сплава Fe₃₀Cu₇₀ в режиме нагрева и охлаждения (рис. 7). Также проведен нагрев



Рис. 6. Температурная зависимость декремента затухания сплава Fe₃₀Cu₇₀ в режиме нагрева и охлаждения: *1* – нагрев; *2* – охлаждение

Fig. 6. Temperature dependence of the damping decrement of $Fe_{30}Cu_{70}$ alloy in mode of heating and cooling: I – heating; 2 – cooling



Рис. 7. Образцы сплава Fe₇₀Cu₃₀ после нагрева до температуры 1200 °C в открытой атмосфере (печь Таммана) (*a*) и в контролируемой атмосфере (б)

Fig. 7. Samples of $Fe_{70}Cu_{30}$ alloy after heating to a temperature of 1200 °C in open atmosphere (Tamman furnace) (a) and in controlled atmosphere (δ)

образцов сплава в печи Таммана (открытая атмосфера) и вакуумно-индукционной печи (контролируемая атмосфера) до температуры 1200 °С с целью изучения способности образцов держать форму (см. рис. 7).

До температуры 1400 °С в режиме нагрева образец ведет себя как твердое тело (см. рис. 6). Дальнейший нагрев до T_L приводит к быстрому проявлению свойств жидкости, и после T_L образец переходит в чисто жидкое состояние. При последующем охлаждении в интервале температур от T_L до 1400 °С образуется жесткий каркас и образец ведет себя как твердое тело. После нагрева до 1200 °С начальная форма образцов сохраняется, несмотря на то, что при 1200 °С они состояли на 75 % из жидкой фазы (см. рис. 7). Последнее свидетельствует о достаточной прочности каркаса из обогащенной железом фазы. Следует отметить небольшую степень оплавления образцов, нагревавшихся в открытой атмосфере, что связано с процессами окисления.

Выводы. Формирование столь нетипичной структуры требует подтверждения микроструктурными исследованиями, методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Кроме того, интересно ответить на вопрос, почему кристаллизация системы Fe-Cu протекает именно по такому механизму. С точки зрения практики задача получения сплавов на основе Fe-Cu с необходимыми служебными свойствами через формирование нужной структуры является достаточно сложной именно из-за такого нетипичного вида базовой структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Xiaohong Y., Cunhong J., Juntao Z., Xianhui W. Preparation and characterization of CuFe alloy ribbons // Rare Metal Materials and Engineering. 2015. Vol. 44. No. 12. P. 2949 – 2953.
- Bachmaier A., Kerber M., Setman D., Pippan R. The formation of supersaturated solid solutions in Fe–Cu alloys deformed by high-pressure torsion // Acta Materiallia. 2012. Vol. 60. No. 3. P. 860 – 871.
- 3. Alami A.H., Alketbi A., Almheiri M. Synthesis and microstructural and optical characterization of Fe–Cu metastable alloys for enhan-

ced solar thermal absorption // Energy Procedia. 2015. Vol. 75. P. 410-416.

- Lucas F.M., Trindade B., Costa B., Caer G.Le. Mechanical alloying of Fe–Cu alloys from as-received and premilled elemental powder mixtures // Key Engineering Materials. 2002. Vol. 230 – 232. P. 631 – 634.
- Alami A.H., Zhang D., Aoka C., Abed J. Influence of magnetic field on the mesoporous structure of Fe–Cu compounds in dye-sensitized photovoltaic Cells // Energy Procedia. 2016. Vol. 65. P. 389 – 398.
- Barthem V.M., Noce R.D., Mocedo W.A., Givord D. Magnetic properties of electrodeposited Fe-poor Fe-Cu alloys // Brazilian Journal of Physics. 2009. Vol. 39. No. 1A. P. 178 – 185.
- Blackstok J.J., Ackland G.J. Phase transitions of copper precipitates in Fe–Cu alloys // Philosophical magazine A. 2001. Vol. 81. P. 2127 – 2148.
- Annamalai R., Upadhyaya A., Agrawal D. An investigation on microwave sintering of Fe, Fe–Cu and Fe–Cu–C alloys // Bull. Mater. Sci. 2013.Vol. 36. No. 3. P. 447 – 456.
- Liu J.Z., Van de Walle A., Ghosh G., Asta M. Structure, energetics, and mechanical stability of Fe–Cu BCC alloys from first-principles calculations // Physical Review B. 2005. Vol. 72. No. 14. P. 144109.
- Noce R.D., Gomes O.D.M., de Magalhães S.D., Wolf W. Magnetic properties of Fe–Cu alloys prepared by pulsed electrodeposition // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106. No. 9. P. 093907.
- Mashimo T., Huang X., Fan X., Koyam K. Slater-Pauling curve of Fe–Cu solid solution alloys // Physical Review B. Vol. 66. No. 13. P. 132407.
- Ursev V.N., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. Transformation of austenite in Fe-Cu alloys. I: Kinetics of the transformation // The Physics of Metals and Metallography. 2008. Vol. 105. Issue 3. P. 298 – 304.
- Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999. 206 с.
- Nayana N., Murtya N., Ahay K. etc. Processing and characterization of Al–Cu–Li alloy AA2195 undergoing scale up production through the vacuum induction melting technique // Materials Science and Engineering: A. 2013. Vol. 576. P. 21 – 28.
- Mittlera T., Gresha T., Feistlea M. etc. Fabrication and processing of metallurgically bonded copper bimetal sheets // Journal of Materials Processing Tech. 2019. Vol. 263. P. 33 – 41.
- Sanin V.V., Anikin Yu. A., Yukhvid V. I., Filonov M. R. Structural heredity of alloys produced by centrifugal SHS: influence of remelting temperature // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 210 – 214.
- Sanin V.V., Filonov M.R., Yukhvid V.I., Anikin Y.A. Structural investigation of 70Cu/30Fe based cast alloy obtained by combined use of centrifugal casting-SHS process and forging // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 129. P. 1 – 4.
- **18.** Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1966. 597 с.
- Филонов М.Р., Аникин Ю.А, Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. – М.: МИСиС, 2006. – 357 с.
- **20.** Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: ГИТТЛ, 1955. 206 с.

Поступила в редакцию 2 апреля 2019 г. После доработки 26 сентября 2019 г. Принята к публикации 18 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 11, pp. 852-859.

TWO-PHASE STATE OF THE MELTS OF Fe-Cu SYSTEM DURING THEIR COOLING IN A VISCOMETER

M.R. Filonov, V.V. Sanin, Yu.A. Anikin, E.V. Kostitsyna, S.N. Vidineev

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

- Abstract. Alloys Fe-Cu can be characterized as a system with immiscible components (IC). This statement is based on a weak mutual solubility in the solid state. In addition, with low carbon content, the Fe-Cu system is also stratified in the liquid state [1]. Alloys with IC have a simple phase composition of almost pure components. This determines a significant practical interest in these alloys. Certain successes have been achieved in the technology of manufacturing damping alloys of the Fe-Cu-Pb system. With optimally selected technology for their preparation, it is possible to obtain the final product combining the properties of pure alloy components in the proportion required for practical application. For example, in Fe-Cu alloys, diamagnetic copper has high electrical conductivity and thermal conductivity, and ferromagnetic iron has enhanced strength characteristics compared to copper. When structure of the alloy is organized in a certain way, it is possible to obtain either a final product with high electrical conductivity and thermal conductivity of copper, enhanced strength properties of iron, or - a hard magnetic material with ductility of copper. The ironcopper system alloys were considered in [2 - 13], in which the main attention was paid to structural studies and measurements of service properties. At the same time, the dynamics of macro- and microstructure formation of alloys were not analyzed. In the present work, it was the dynamics of macrostructure formation of the solid phase enriched with iron in process of crystallization of the melt during its cooling that was studied using high-temperature viscometry. Considering the final influence of the melt cooling rate on the size and morphology of crystallizing inclusions, and a significant amount of the two-phase area, special attention was paid to thermophysical analysis of the measurement mode. Analysis of reliability of the results obtained was made by the method of viscosity measuring. Phase state of the melts of Fe-Cu system was investigated during cooling by changing the damping factor. The analysis of thermophysical processes occurring in the measurement of the damping factor was carried out. It has been established that the process of measuring the damping decrement takes place under quasi-equilibrium conditions and the cooling rate is close to zero. There are no temperature gradients, both in radius and in height. For compositions Fe50Cu50, Fe40Cu60, Fe30Cu70 the dynamics of precipitation of the solid phase were determined.
- *Keywords*: Fe-Cu system alloys, immiscible components, viscosity, damping factor, viscometer.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-852-859

REFERENCES

- 1. Xiaohong Y., Cunhong J., Juntao Z., Xianhui W. Preparation and characterization of CuFe alloy ribbons. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015, vol. 44, no 12, pp. 2949–2953.
- 2. Bachmaier A., Kerber M., Setman D., Pippan R. The formation of supersaturated solid solutions in Fe-Cu alloys deformed

by high-pressure torsion. Acta Materiallia. 2012, vol. 60, no 3, pp. 860-871.

- **3.** Alami A.H., Alketbi A., Almheiri M. Synthesis and microstructural and optical characterization of Fe–Cu metastable alloys for enhanced solar thermal absorption. *Energy Procedia*. 2015, vol. 75, pp. 410–416.
- Lucas F.M., Trindade B., Costa B., Caer G.Le. Mechanical alloying of Fe–Cu alloys from as-received and premilled elemental powder mixtures. *Key Engineering Materials*. 2002, vol. 230-232, pp. 631–634.
- Alami A. H., Zhang D., Aoka C., Abed J. Influence of magnetic field on the mesoporous structure of Fe-Cu compounds in dye-sensitized photovoltaic cells. *Energy Procedia*. 2016, vol. 65, pp. 389–398.
- Barthem V.M., Noce R.D., Mocedo W.A., Givord D. Magnetic properties of electrodeposited Fe-poor Fe–Cu alloys. *Brazilian Journal of Physics*. 2009, vol. 39, no. 1A, pp. 178–185.
- Blackstok J.J., Ackland G.J. Phase transitions of copper precipitates in Fe–Cu alloys. *Philosophical magazine A*. 2001, vol. 81, pp. 2127–2148.
- Annamalai R., Upadhyaya A., Agrawal D. An investigation on microwave sintering of Fe, Fe–Cu and Fe–Cu–C alloys. *Bull. Mater. Sci.* 2013, vol. 36, no 3, pp. 447–456.
- **9.** Liu J.Z., Van de Walle A., Ghosh G., Asta M. Structure, energetics, and mechanical stability of Fe-Cu BCC alloys from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2005, vol. 72, no. 14, pp. 144109.
- Noce R. D., Gomes O. D. M., de Magalhães S. D., Wolf W. Magnetic properties of Fe–Cu alloys prepared by pulsed electrodeposition. *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 106, no. 9, pp. 093907.
- Mashimo T., Huang X., Fan X., Koyam K. Slater-Pauling curve of Fe–Cu solid solution alloys. *Physical Review B*. vol. 66, no. 13, pp.132407.
- 12. Ursev V.N., Mirzaev D.A., Yakovleva I.L. Transformation of austenite in Fe–Cu alloys. I: Kinetics of the transformation. *The Physics of Metals and Metallography*. 2008, vol. 105, no 3, pp. 298–304.
- Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D. Novye kompozitsionnye materialy na osnove nesmeshivayushchikhsya komponentov: poluchenie, struktura, svoistva [New composite materials based on immiscible components: production, structure, properties]. Moscow: MGIU, 1999, 206 p. (In Russ.).
- 14. Nayana N., Murtya N., Ahay K., Pant Jh.B., Sharmaa S.C., Georgea K.M., Sastryb G.S. Processing and characterization of Al–Cu–Li alloy AA2195 undergoing scale up production through the vacuum induction melting technique. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, vol. 576, pp. 21–28.
- Mittlera T., Gresha T., Feistlea M., Krinningera M., Hofmannb U., Riedleb J., Gollea R., Volk W. Fabrication and processing of metallurgically bonded copper bimetal sheets. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019, vol. 263, pp. 33–41.
- Sanin V.V., Anikin Yu. A., Yukhvid V. I., Filonov M. R. Structural heredity of alloys produced by centrifugal SHS: influence of remelting temperature. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2015, vol. 24, no. 4, pp. 210–214.
- Sanin V.V., Filonov M. R., Yukhvid V.I. and Anikin Y.A. Structural investigation of 70Cu/30Fe based cast alloy obtained by combined

use of centrifugal casting-SHS process and forging. *MATEC Web of Conferences*. 2017, vol. 129, pp. 1–4.

- **18.** Lykov A.V. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of heat conduction]. Moscow: Vysshaya shkola, 1966, 597 p. (In Russ.).
- 19. Filonov M.R., Anikin Yu.A, Levin Yu.B. *Teoreticheskie osnovy* proizvodstva amorfnykh i nanokristallicheskikh splavov metodom sverkhbystroi zakalki [Theoretical basis for the production of amorphous and nanocrystalline alloys by ultrafast quenching]. Moscow: MISiS, 2006, 327 p. (In Russ.).
- **20.** Shvidkovskii E.G. *Nekotorye voprosy vyazkosti rasplavlennykh metallov* [Some of the issues of viscosity of molten metals]. Moscow: GITTL, 1955, 206 p. (In Russ.).

Funding. The work was performed as part of the state task of the Ministry of Education and Science no. 11.1397.2017/PC.

Information about the authors:

M.R. Filonov, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Vice Rector for Research and Innovation* (filonov@misis.ru)

V.V. Sanin, *Engineer 1 cat.* (sanin@misis.ru)

Yu.A. Anikin, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Scientific and Educational Center "Nanomaterials and Nanotechnologies" (otcm2004@mail.ru)

E.V. Kostitsyna, *Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Scientific and Educational Center "Nanomaterials and Nanotechnologies"* (ek-misis@mail.ru) *S.N. Vidineev, Bachelor*

> Received April 2, 2019 Revised September 26, 2019 Accepted October 18, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 860 – 869. © 2019. Хорошилов А.Д., Григорович К.В.

УДК 669.046.558.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ КАЛЬЦИЕМ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Хорошилов А.Д.¹, генеральный директор (khoroshilovad@gmail.com) **Григорович К.В.^{2,3}**, член-корр. РАН, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, зав. лабораторией диагностики материалов

¹ООО "МВТ ИНЖИНИРИНГ"

(109428, Россия, Москва, Рязанский проспект, 8а, стр. 24) ² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4) ³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Низкоуглеродистые стали, раскисленные алюминием, являются основной группой производимых в России и мире конструкционных сталей, работающих в ключевых отраслях экономики – строительстве, автомобилестроении, добыче и транспортировке полезных ископаемых и др. Раскисление стального расплава алюминием приводит к образованию неметаллических включений, которые могут существенно влиять на качество проката и снизить технологичность производства из-за зарастания погружных разливочных стаканов, стаканов-дозаторов и шиберных затворов при непрерывной разливке. Так, при прочих равных условиях, только лишь в силу загрязненности стали неметаллическими включениями могут наблюдаться следующие отличия в технико-экономических показателях: отсортировка по дефектам поверхности, снижение выхода годных разлитых заготовок, увеличение скорости коррозионного износа, отсортировка по дефектам ультразвукового контроля и пр. В силу особенности формы, размеров и агрегатного состояния, неметаллические включения на основе продуктов раскисления стали алюминием трудно удаляются из расплава стали. Эффективный путь снижения загрязненности стали подобными включениями – модифицирование их состава до жидкого агрегатного состояния кальцием, что требует тщательной подготовки расплава шлака и металла. В статье подробно рассмотрены основные термодинамические особенности данного процесса. На примере IF-стали представлен расчет целевого диапазона содержания кальция для обеспечения модифицирования включений до жидкого состояния в зависимости от концентрации алюминия в расплаве стали. Рассчитаны предельные концентрации серы в расплаве металла в зависимости от содержания алюминия и кальция, обеспечивающие предотвращение образования тугоплавких сульфидных оболочек на оксидных неметаллических включениях.

Ключевые слова: неметаллические включения, низкоуглеродистые стали, IF-стали, дефекты поверхности, модифицирование кальцием, шлаковое модифицирование, дефект плена.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-860-869

Введение

В работе [1] проведено исследование природы возникновения дефектов поверхности холоднокатаного автолистового проката из низкоуглеродистых сталей производства ПАО «Северсталь». Показано (рис. 1, *a*), что подавляющая часть поверхностных дефектов проката связана с загрязнением стали неметаллическими включениями (НВ) на основе Al_2O_3 . Аналогичные исследования [2], проведенные на образцах проката сталей для глубокой вытяжки производства ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК), содержащих дефекты поверхности (рис. 1, δ), показывают схожесть природы образования данных дефектов на различных предприятиях.

Как показано в работах [3, 4], наиболее эффективный способ снижения загрязненности низкоуглеродистой стали неметаллическими включениями – модифицирование химического состава НВ в жидкофазные включения системы (Al₂O₃) – (CaO). Такие включения легче укрупняются (рис. 2, *a*) и удаляются в расплав шлака [5]. Рассчитанная скорость всплывания жидких



Рис. 1. Структура дефектов поверхности холоднокатаного проката низкоуглеродистых сталей по природе образования: *a* – ПАО «Северсталь» [1]; *б* – ПАО «ММК» [2]

Fig. 1. Structure of the surface defects of cold-rolled low-carbon steel by formation nature:



Рис. 2. Экспериментальные данные по среднему размеру включений системы (Al₂O₃) – (CaO) (*a*) и оцененная по формуле Стокса скорость всплывания включений [5] (*б*): $l - Al_2O_3$; $2 - SiO_2$; $3 - CaO - Al_2O_3$

Fig. 2. Experimental data on the average size of inclusions of $(Al_2O_3) - (CaO)$ system (*a*) and velocity of inclusions emersion estimated according to the Stokes formula [5] (δ): $I - Al_2O_3$; $2 - SiO_2$; $3 - CaO - Al_2O_3$

включений системы Al_2O_3 –CaO на несколько порядков выше, чем для включений Al_2O_3 (рис. 2, δ).

Однако модифицирование включений до необходимого состава – непростая задача, требующая тщательной подготовки расплава шлака и металла по химическому составу. Незначительные отклонения условий протекания реакции модифицирования от требуемых способны привести к обратному эффекту – увеличению загрязненности расплава НВ, снижению разливаемости стали и, как следствие, ухудшению качества производимого проката. В данной статье подробно рассмотрены термодинамические аспекты этой проблемы.

РАСЧЕТ ТРАНСФОРМАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ КАЛЬЦИЕМ СТАЛЕЙ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

По мере увеличения концентрации кальция в металлическом расплаве происходит частичное восстановление Al из включений в расплав стали с образованием включений алюминатов кальция $(Al_2O_3)_{v} \cdot (CaO)_{v}$ [6]:

$$\left(x + \frac{4y}{3}\right) Al_2 O_3 (TB) + y[Ca] =$$

= $(Al_2 O_3)_x (CaO)_y + \frac{2y}{3} [Al].$ (1)

Из диаграммы состояния системы Al_2O_3 -CaO (рис. 3) видно, что при температуре внепечной обработки при различных содержаниях (CaO) в составе алюмината кальция возможно образование шести различных соединений и эвтектики, которые по мере насыщения (CaO) будут располагаться в следующем порядке: Al_2O_3 , CaAl₁₂O₁₉(CA₆), CaAl₄O₇(CA₂), CaAl₂O₄(CA), эвтектика, Ca₃Al₂O₆(C₃A), CaO.

Поскольку целью модифицирующей обработки является получение жидких алюминатов кальция, расчет присадки кальция следует производить из условия получения мольной доли Al₂O₃ во включениях в диапазоне 30-50% (мол.) или 43-64% (по массе) (рис. 3). Как видно из диаграммы состояния, наименьшая температура плавления включений Al_2O_3 -CaO (1623,6 K) достигается при $x_{Al_2O_3} = 0,36\%$ (мол.) или 0,5% (по массе). Получение продуктов раскисления с составом в указанном диапазоне позволит многократно увеличить скорость укрупнения и всплывания неметаллических включений [7].

Зная целевой состав включений, который требуется получить в результате внепечной обработки, определим необходимые для этого условия.

РАСЧЕТ НЕОБХОДИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЕ

Концентрацию кальция в металле, равновесную с жидким включением, можно определить из реак-



Рис. 3. Расчетная диаграмма состояния Al₂O₃-CaO. Закрашенная область – диапазон составов включений, жидких при температуре 1600 °С [8]

Fig. 3. Calculated state diagram of Al_2O_3 – CaO. Shaded area is the range of inclusions compositions, liquid at a temperature of 1600 °C [8]

ции (2), представляющей систему двух параллельно протекающих реакций (3) и (4):

$$(Al_2O_3)_x \cdot (CaO)_y + 2z[Al] =$$

= $(Al_2O_3)_{x+z} \cdot (CaO)_{y-z} + z[Ca];$ (2)

$$(Al_2O_3)(x) = 2[Al] + 3[O];$$
 (3)

$$(CaO)(x) = [Ca] + [O],$$
 (4)

где круглые скобки означают, что компонент находится в растворе (в шлаке, либо в виде неметаллического включения). Таким образом, зная химический состав расплава и активности компонентов шлака (включения), можно вычислить содержание кальция, равновесное с жидким шлаком (включением). Для этого запишем выражения для констант равновесия реакций (3) и (4):

$$K_{\rm Al_2O_3} = \frac{a_{\rm [Al]}^2 a_{\rm [O]}^3}{a_{\rm (Al_2O_3)}};$$
(5)

$$K_{\rm CaO} = \frac{a_{\rm [Ca]} a_{\rm [O]}}{a_{\rm (CaO)}},$$
 (6)

где $a_{[i]}$ и $a_{(j)}$ – активности *i*-го элемента в металле и *j*-го компонента в шлаке.

Представим активности компонентов растворов металла и шлака в виде произведения концентрации на соответствующий коэффициент активности из уравнений (5) и (6):

$$K_{\rm Al_2O_3} = \frac{[\rm Al]^2 f_{[\rm Al]}^2 [\rm O]^3 f_{[\rm O]}^3}{x_{\rm (Al_2O_3)} \gamma_{\rm (Al_2O_3)}};$$
(7)

$$K_{\rm CaO} = \frac{[{\rm Ca}] f_{\rm [Ca]}[{\rm O}] f_{\rm [O]}}{x_{\rm (CaO)} \gamma_{\rm (CaO)}}.$$
 (8)

Из уравнений (7) и (8) выразим мольные доли компонентов шлака. С учетом, что их сумма равна единице, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{(Al_{2}O_{3})} = \frac{[Al]^{2} f_{[Al]}^{2} [O]^{3} f_{[O]}^{3}}{K_{Al_{2}O_{3}} \gamma_{(Al_{2}O_{3})}}; \\ x_{(CaO)} = \frac{[Ca] f_{[Ca]} [O] f_{[O]}}{K_{CaO} \gamma_{(CaO)}}; \\ x_{(Al_{2}O_{3})} + x_{(CaO)} = 1. \end{cases}$$
(9)

Однако система уравнений (9) имеет пять неизвестных величин [O], [Ca], $f_{[O]}$, $f_{[AI]}$, $f_{[Ca]}$, зависящих друг от друга. Для ее решения воспользуемся итерационным методом.

Из системы уравнений (9) следует, что

$$\frac{[\mathrm{AI}]^2 f_{[\mathrm{AI}]}^2 f_{[\mathrm{O}]}^3}{K_{\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3} \gamma_{(\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3)}} [\mathrm{O}]^3 + \frac{[\mathrm{Ca}] f_{[\mathrm{Ca}]} f_{[\mathrm{O}]}}{K_{\mathrm{CaO}} \gamma_{(\mathrm{CaO})}} [\mathrm{O}] - 1 = 0.$$
(10)

Таким образом, для различных значений [Са] можно определить ориентировочный состав неметаллических включений, итерационно решая уравнение (10). Для каждой последующей итерации в качестве исходного значения используется концентрация [О], найденная в предыдущей итерации. Искомым решением по кальцию будет концентрационный диапазон состава включений, соответствующий жидкой фазе, найденный выше.

Для определения ориентировочного состава оксидной фазы (шлака, включения) в нулевом приближении примем все коэффициенты активности равными 1. Тогда уравнение (10) примет вид:

$$\frac{[\text{Al}]^2}{K_{\text{Al}_{2O_3}}} [\text{O}]^3 + \frac{[\text{Ca}]}{K_{\text{CaO}}} [\text{O}] - 1 = 0.$$
(11)

Содержания элементов в металле являются заданными величинами. Значение константы равновесия реакции (3) возьмем из [9]: $lgK_{Al_2O_3} = 20,63 - 64\ 900/T$. При T = 1873 К $lgK_{Al_2O_3} = 14,020$. По данным ряда авторов [8, 10, 11], значение константы равновесия реакции (4), полученное расчетным путем, имеет порядок $10^{-12} - 10^{-11}$. Подобные значения плохо согласуются с экспериментальными данными в разбавленных растворах кальция и кислорода в железе.

Природа данного явления раскрыта в работе [12]. По данным авторов, значительные отрицательные отклонения от закона Рауля и большие отрицательные энергии Гиббса и энтальпии образования соединений в системах металлургических шлаков свидетельствуют об интенсивном химическом взаимодействии между частицами их компонентов. Подобное взаимодействие в жидком состоянии приводит к образованию химического ближнего порядка. Жидкость занимает промежуточное состояние между твердым кристаллическим состоянием и газом. Поэтому подход авторов [12] в описании ближнего порядка в жидком состоянии базируется на предположении образования в растворе молекулярных (атомных) комплексов, кластеров или ассоциатов, время жизни которых на много порядков превышает период молекулярных колебаний. При этом подразумевается, что ассоциаты в жидкости, подобно сложным молекулам в газовой фазе, находятся в динамическом равновесии с частицами исходных компонентов. Теория ассоциированных растворов предполагает, что ковалентная составляющая химической связи предопределяет образование ассоциированных группировок, которые возникают в результате протекания реакций между разнородными или одноименными частицами. Поэтому структурными единицами ассоциированного раствора являются гетеромолекулярные комплексы, а также комплексы, образованные одноименными молекулами и не вступившие в реакции комплексообразования молекулы исходных компонентов (мономерные частицы).

В работе [12] представлены энергии Гиббса образования ассоциированных комплексов – 1600 °С:

$$\Delta g_{[CaO]} = -305 838 \ Дж/моль;$$

 $\Delta g_{[AIO]} = -108 614 \ Дж/моль;$
 $\Delta g_{[AI_{2}O]} = -179 912 \ Дж/моль.$

Найденные при их использовании концентрации мономеров позволили адекватно трактовать реакцию (4) с исходной $K_{CaO} = 6,026 \cdot 10^{-11}$. Для снятия этого противоречия при расчете коэффициентов активностей с использованием формализма Вагнера рядом авторов получены значения константны равновесия реакции (4) и параметра взаимодействия кальция на кислород e_O^{Ca} , позволяющие получить удовлетворительную сходимость результатов. Глубокая экспериментальная проработка данного вопроса проведена в работе [11]. При этом получены различные значения lgK_{CaO} , e_O^{Ca} для трех различных концентрационных участков [O] + [Ca] (табл. 1).

Выбрав для расчетов $\lg K_{CaO} = -5,8$ и $e_O^{Ca} = 60$, запишем уравнение (11), приняв в первом цикле расчетов [Ca] = 0,0005 % и [A1] = 0,05 %:

$$2,6196 \cdot 10^{11} [O]^3 + 316,4557 \cdot [O] - 1 = 0.$$
(12)

Таблица 1

Значения lg K_{CaO} и e_{O}^{Ca} по данным работы [11]

Table 1. V	Values of	$\lg K_{C_{2}O}$	and e_0^{Ca}	and	according to	[11]
------------	-----------	------------------	----------------	-----	--------------	------

Диапазон	[Ca] + 2,51[O], ppm	lgK _{CaO}	$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Ca}}$
Ι	<8	-10,3	-5000
II	от 8 до 30	-7,6	-600
III	> 30	-5,8	-60

Решением уравнения (12) в этом случае будет [O] = = 1,53 ppm. Подставив это значение в уравнение (9), найдем мольные доли компонентов шлака (включения): $x_{Al_2O_3} = 0,9515, x_{CaO} = 0,0485.$

Зная ориентировочной состав включений и приняв коэффициенты активности $\gamma_{(Al_2O_3)}$, $\gamma_{(CaO)}$ равными найденным масс-спектрометрическим методом в работе [13] для системы CaO-Al₂O₃, найдем активности компонентов $a_{(Al_2O_3)}$ и $a_{(CaO)}$. Для состава $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$, $\gamma_{(Al_2O_3)} = 0,63$, $\gamma_{(CaO)} = 0,22$. Таким образом, активности компонентов шлака будут равны: $a_{(Al_2O_3)} = 0,60$; $a_{(CaO)} = 0,11$.

Активности элементов, растворенных в железе, найдем, используя параметры взаимодействия первого порядка при помощи уравнения

$$\log(f_i) = \sum_{j} e_i^j [j]. \tag{13}$$

Результаты расчета коэффициентов активности элементов в расплаве в первом приближении представлены в табл. 2.

Подставляя найденные коэффициенты активности в систему уравнений (9), получим уточненное содержание кислорода в стали и уточненный состав неметаллических включений, повторяя цикл расчета до тех пор, пока химический состав не перестанет существенно изменяться. Результаты проведенных расчетов для различных концентраций кальция представлены на рис. 4 и в табл. 4.

Целевым значением [Са] в металле будет интервал состава включений, получаемых при решении системы уравнений (9), соответствующий области существования жидкой фазы. Данный интервал выделен на рис. 4 серой областью при допущении, что коэффициенты активности компонентов включения неизменны в интервале составов существования жидкой фазы и соответствуют точки $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$. Учет изменения коэффициентов активности компонентов включений с изменением со-

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка e^j_i·100 [11, 14]

[<i>i</i>]	[C]	[Mn]	[P]	[S]	[Ti]	[Al]	[Ca]	[O]
[C]	14,25	-1,2	5,1	4,6	0	4,3	-9,7	-34
[Mn]	-7	0	-0,35	-4,8	0	0	0	-8,3
[P]	13	0	6,2	2,8	0	0	0	13
[S]	11	-2,6	29	-2,8	0	3,5	0	-27
[Ti]	0	0	0	-11	1,3	0	0	-180
[Al]	9,1	0	0	3	0	4,46	-4,7	-659,78
[Ca]	-34	0	0	0	0	-7,2	-0,2	-15 300
[0]	-45	-2,1	7	-13,3	-60	-390	-6000	-20,033

Table 2. First-order interaction	parameters e	·100	[11, 14]	
----------------------------------	--------------	------	----------	--

Таблица З

Химический состав и вычисленные в первом приближении коэффициенты активности элементов в IF-стали

Table 3. Chemical composition and coefficients of elements activity in IF-steel calculated in a first approximation

Элемент	[<i>i</i>], %	$lg(f_i)$	f_i
[C]	0,00400	-0,002640	0,9939
[Mn]	0,50000	-0,000570	0,9987
[P]	0,01000	0,001300	1,0030
[S]	0,00500	-0,008090	0,9815
[Ti]	0,05000	-0,000180	0,9996
[Al]	0,05000	0,001708	1,0039
[Ca]	0,00050	-0,028480	0,9365
[O]	0,00015	-0,267300	0,5404

става жидкого включения будет рассмотрен в следующих публикациях.

Из полученных данных, представленных на рис. 4 и в табл. 4 видно, что для модифицирования HB до жидкого состояния при [Al] = 0,03 % необходимо поддерживать содержание кальция в металле на уровне 13 - 22 ppm, а при [Al] = 0,05 % содержание кальция должно находиться в диапазоне 18 - 28 ppm. Таким образом, следует учитывать, что с повышением содержания алюминия в металле диапазон содержания кальция, равновесного с жидким составом включений, сдвигается в сторону повышенных содержаний кальция.

Расчет допустимого содержания серы в металле для модифицирования НВ

На рис. 4 обозначены границы содержания кальция в расплаве стали, равновесного с жидкой фазой включения алюмината кальция. Однако при проведении модифицирующей обработки реагентами, содержащими кальций, следует учитывать возможность образования сульфида CaS [15, 16]. Высокая активность CaO во включении обуславливает возможность протекания реакции между включением и серой, растворенной в расплаве стали [17, 18]:

$$[S] + (CaO) = [O] + CaS(TB),$$

$$\Delta G_{CaS}^{\circ} = 109 \ 519 - 30,17T \ [19].$$
(14)

Вследствие низкой растворимости (CaS) в системе Al₂O₃-CaO-CaS (порядка 4 %), сульфид кальция может выделяться в виде самостоятельной фазы в форме твердой оболочки вокруг включений алюмината. При этом образованный слой CaS блокирует процесс модифицирования включения кальцием до жидкого состояния. Глобулярные оксисульфидные включения



Рис. 4. Результаты расчета равновесного состава жидких включений системы Al_2O_3 –CaO при различных концентрациях кальция и алюминия в IF-стали для граничной точки $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$ при [Al], %: l - 0,03; 2 - 0,05

Fig. 4. Calculation results of the equilibrium composition of liquid inclusions of Al_2O_3 –CaO system at various concentrations of calcium and aluminum in IF-steel for the boundary point $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0.5$ at [Al], %: I - 0.03; 2 - 0.05

практически не деформируются при прокатке, что вызывает напряжения и микро разрушения матрицы металла вокруг них. Наличие подобных включений приводит к снижению относительного удлинения, штампуемости, усталостных свойств, провоцирует зарождение процессов язвенной коррозии. При разливке такие включения интенсивно откладываются на стенках огнеупорной проводки, приводя к зарастанию разливочных отверстий. Таким образом, образование

Таблица 4

Равновесные составы включений Al₂O₃ – CaO и концентрации кислорода при различных содержаниях кальция и алюминия в металле

Table 4. Equilibrium compositions of Al₂O₃ – CaO inclusions and oxygen concentration at various contents of calcium and aluminum in the metal

[Al] = 0,03	%	[A1] = 0,05 %				
[Ca]	$x(Al_2O_3)$	[O]	[Ca]	$x(Al_2O_3)$	[O]		
0,0001	0,952	2,685	0,0001	0,965	1,917		
0,0005	0,775	2,506	0,0005	0,832	1,824		
0,0010	0,586	2,280	0,0010	0,686	1,709		
0,0015	0,434	2,065	0,0015	0,555	1,594		
0,0020	0,316	1,858	0,0020	0,447	1,482		
0,0025	0,228	1,665	0,0025	0,356	1,374		
0,0030	0,164	1,483	0,0030	0,282	1,272		
0,0035	0,120	1,341	0,0035	0,223	1,176		
0,0040	0,090	1,210	0,0040	0,177	1,090		

подобных включений недопустимо при производстве сверхнизкоуглеродистых сталей.

Для расчета равновесного с сульфидом кальция содержания серы в расплаве запишем уравнение для константы реакции (14):

$$K_{\rm CaS} = \frac{a_{\rm O}}{a_{\rm (CaO)}[{\rm S}]f_{\rm [S]}}.$$
 (15)

Выразив из (15) концентрацию серы, получим

$$[S] = \frac{a_0}{a_{(CaO)}K_{CaS}f_{[S]}}.$$
 (16)

Численное значение константы равновесия реакции (16) найдем по формуле

$$\log K_{\rm CaS} = -\frac{\Delta G_{\rm CaS}^{\circ}}{2,3RT} = -1,48.$$
 (17)

Активность кислорода примем из условия комплексного раскисления расплава алюминием и кальцием (см. табл. 4). Максимальная активность CaO в жидком алюминате кальция по данным [13] равна 0,39. Коэффициент активности серы в нулевом приближении примем равным единице. Получив ориентировочное содержание серы в расплаве, повторим расчет, уточнив коэффициент активности серы по формуле (13) и используя параметры взаимодействия, представленные в табл. 4. Полученные результаты показаны на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что для гарантированного отсутствия образования твердой оболочки из CaS на жидких включениях алюмината кальция при [Al] = 0,03 %



Рис. 5. Линии концентрации серы в металле, равновесной с твердым CaS и жидким алюминатом кальция с максимальной активностью CaO при [Al], %: I - 0,03; 2 - 0,05

Fig. 5. Lines of sulfur concentration in metal in equilibrium with solid CaS and liquid calcium aluminate with maximum CaO activity at [Al], %: 1 - 0.03; 2 - 0.05 концентрация серы в металле должна быть ниже 0,012 - 0,009 %. При [A1] = 0,05 % допустимая концентрация серы снижается до 0,008 - 0,007 %.

Учет состава шлака

Крайне важным фактором для успешного модифицирования НВ является состав шлака конца внепечной обработки. Повышенное содержание легковосстановимых алюминием и кальцием компонентов шлака, таких как (FeO), (MnO), (SiO₂), вызовет протекание конкурентных реакций в околошлаковой зоне, препятствующих реакции модифицирования неметаллических включений. Также этот фактор будет оказывать дестабилизирующее влияние на усвоение алюминия и кальция расплавом стали. Фактически, алюминий и кальций сначала будут восстанавливать перечисленные компоненты из шлака до равновесных содержаний. В силу специфики технологии производства и состава низкоуглеродистой стали для глубокой вытяжки, наибольшее значение имеет содержание в шлаке оксидов железа. Максимально допустимое количество оксидов железа в шлаке определено в работе [3] и составляет менее 1,5 %.

При таком содержании (FeO) шлак не только не будет оказывать отрицательного воздействия на процесс модифицирования, а напротив, сам может являться модификатором [20]. Для состоящего преимущественно из (Al₂O₃) и (CaO) шлака внепечной обработки низкоуглеродистой стали также справедлива реакция (2).

С жидким шлаком системы $(Al_2O_3) - (CaO)$, как и с неметаллическим включением той же системы, расчет для которой был приведен выше, должно существовать в равновесии некоторое количество кальция. Даже если этот кальций не был введен в расплав в металлической форме, при достаточной активности CaO в шлаке, по реакции (2), в околошлакой зоне будет создаваться повышенный градиент [Ca] за счет частичного восстановления его из шлака в расплав стали. Попав в данную область, включения Al_2O_3 будут модифицироваться в сторону образования жидких включений $(Al_2O_3) - (CaO)$. Данный механизм проиллюстрирован на рис. 6.

Методика расчета состава модифицирующего шлака аналогична методике расчета, представленной выше. Однако, если расчет концентрации кальция в металле, равновесного с жидкими включениями (Al_2O_3) – (CaO), вели, исходя из задачи получения жидких включений с минимальной активностью (CaO) с тем, чтобы не допустить образования на НВ твердой сульфидной составляющей, то для шлака целесообразен расчет состава с целью получения жидкофазного шлака с максимально возможной активностью (CaO). Такой шлак обеспечит рафинирование расплава от неметаллических включений даже в отсутствии ввода кальция в расплав в металлической форме.



Рис. 6. Механизм модифицирования неметаллических включений шлаком на основе (Al₂O₃) - (CaO)

Fig. 6. Mechanism of non-metallic inclusions modification by slag based on $(Al_2O_3) - (CaO)$

На рис. 7 представлены экспериментальные данные [4] по отсортировке холоднокатаного проката IFстали производства ПАО «Северсталь» по дефекту плена в зависимости от состава шлака. Из рис. 7, а видно, что минимальная отсортировка достигается в области соотношений (CaO)/(Al₂O₃), соответствующей области жидкого шлакового расплава (см. рис. 3) с повышенной, относительно точки эвтектики, концентрацией (CaO). На рис. 7, б представлены данные по отсортировке проката в целевом диапазоне составов $(CaO)/(Al_2O_2) = 1, 2 - 1, 4$ в зависимости от содержания (FeO). Очевидно, что отсортировка проката по дефекту плена тем ниже, чем ниже содержание (FeO). Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного снижения отсортировки проката по поверхностным дефектам, связанным с загрязненностью стали неметаллическими включениями, регулированием шлакового режима без обработки стали кальцийсодержащими материалами.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные данные по целевому содержанию кальция и серы в расплаве низкоуглеродистых сталей,

приведенные в данной работе, были использованы для корректировки технологии внепечной обработки IF сталей на ПАО «Северсталь». Совместно с мерами по обеспечению целевого состава шлака (CaO)/(Al₂O₃) = =1,2-1,4 и (FeO) < 1,5 % и прочими мерами, направленными на стабилизацию усвоения кальция и улучшения условий рафинирования расплава стали от неметаллических включений, были опробованы рекомендации по обработке расплава стали кальцийсодержащими материалами. Ввод кальция осуществлялся трайб-аппаратом преимущественно в виде «феррокальция» с содержанием кальция 30 % или чистого кальция в расплав с содержанием серы менее 0,008 %. Целевое содержание кальция в расплаве по последней пробе с внепечной обработки составляло 15 – 25 ppm.

Плавки, выпущенные по предложенным технологическим рекомендациям, имели повышенную разливаемость. Типичные графики разливки сверхнизкоуглеродистой стали по базовой и предложенной технологии представлены на рис. 8. Видно, что амплитуда уровня штока промежуточного ковша и колебания уровня металла в кристаллизаторе на плавках с обработкой кальцийсодержащими материалами практически не изме-



Рис. 7. Зависимость дефектности проката IF-стали по дефекту «плена» от: $a - (CaO)/(Al_2O_3); \delta$ – содержания FeO в покровном шлаке перед отдачей плавки на установку непрерывной разливки стали при (CaO)/(Al_2O_3) = 1,2 – 1,4

Fig.7. Dependence of rolled IF-steel defectiveness according to the "sliver" defect on: $a - (CaO)/(Al_2O_3), \delta$ – on FeO content in the coating slag before the melting on CCM at (CaO)/(Al_2O_3) = 1.2 - 1.4



Рис. 8. Типичные графики разливки сверхнизкоуглеродистой стали. Конвертерное производство ПАО «Северсталь»: *a* – базовая технология; *б* – скорректированная технология; *l* – уровень штока промежуточного ковша; *2* – уровень металла в кристаллизаторе; *3* – скорость разливки

Fig. 8. Typical casting schedules for ultra-low carbon steel. Converter production of PJSC Severstal: a – basic technology; δ – adjusted technology; l – level of the tundish rod; 2 – metal level in the mold; 3 – casting velocity



Рис. 9. Дефектность проката сверхнизкоуглеродистой стали по данным системы «Парситек»

Fig. 9. Defective rolled ultra-low carbon steel according to the Parsytec system

няются по ходу разливки, в отличие от металла плавок, произведенных по базовой технологии. Полученные результаты свидетельствуют о хорошей разливаемости металла и отсутствии зарастания погружных разливочных стаканов неметаллическими включениями.

Результаты по анализу дефектности поверхности 84 рулонов экспериментальных плавок по данным автоматической системы «Парситек» представлены на рис. 9. Видно, что дефектность поверхности рулонов экспериментальных плавок на порядок меньше плавок, выплавленных по базовой технологии.

Выводы

Включения на основе Al₂O₃ – основная причина отсортировки холоднокатаного проката сверхнизкоуглеродистых сталей по дефектам поверхности. Сопос-

тавление данных с двух различных российских предприятий показывает, что на долю подобных дефектов приходится порядка 70 % случаев отсортировки.

Модифицирование подобных включений кальцием до жидкого состояния – эффективный путь рафинирования стали, требующий особо тщательной подготовки расплава шлака и стали.

В работе представлен расчет целевого диапазона содержания кальция для обеспечения модифицирования включений на основе Al₂O₃ до жидкого состояния при различных концентрациях алюминия в расплаве стали.

Показана возможность образования тугоплавких сульфидных оболочек вокруг неметаллических включений. Рассчитаны предельные концентрации серы в расплаве стали в зависимости от содержания алюминия и кальция.

Показано, что высокое содержание оксидов железа в шлаке блокирует процесс модифицирования неметаллических включений. Определены состав шлака и максимально допустимое количество оксидов железа в нем, обеспечивающие модифицирующее воздействие шлака на неметаллические включения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д. и др. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // Электрометаллургия. 2012. № 7. С. 36 – 40.
- Алалыкин Н.В., Хорошилов А.Д. Совершенствование технологии выплавки и разливки IF-стали в условиях ПАО «ММК» // Сб. тр. XV Междунар. конгресса сталеплавилыщиков. – Тула, 2018.
- Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д. и др. Оптимизация сквозной технологии получения непрерывнолитых заготовок из IF-сталей – эффективный путь повышения качества поверхности холоднокатаного проката // Электрометаллургия. 2012. № 10. С. 36 – 42.
- Хорошилов А.Д., Зайцев А.И., Родионова И.Г. и др. Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2013. № 7. С. 38 – 41.
- Riyahimalayeri K., Ölund P., Selleby M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace // Ironmaking and Steelmaking. 2013. Vol. 40. P. 470 – 477.
- Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of aluminia inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering. – Helsinki, 2006. – 89 p.

- Katsuhiro Sasi, Yoshimasa Mizukami. Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel // ISIJ International. 2001. Vol. 41. No. 11. P. 1331 – 1339.
- Шахпазов Е.Х., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г. и др. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием // Металлы. 2006. № 2. С. 2 – 13.
- Lifeng Zhang, Brian G. Thomas. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel // ISS Tech 2003 (Conf. Proc.), Indianapolis, IN, USA, April. 27 – 30, 2003. ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003. P. 141 – 156.
- Holappa L., Hämäläinen M., Liukkonen M., Lind M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel // Ironmaking and Steelmaking. 2003. Vol. 30. No. 2. P. 111 – 115.
- Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron // Metallurgical and Materials Transactions B. Feb. 1994. Vol. 28B. P. 33 – 42.
- Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. Физическая химия металлургических расплавов. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 352 с.
- 13. Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов системы CaO – Al₂O₃ // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2003. № 1(21). С. 1 – 3.
- Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И. и др. Физикохимические расчеты электросталеплавильных процессов. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
- Yang Wen, Cao Jing, Wang Xin-hua. Investigation on non-metallic inclusions in LCAK steel produced by BOF-LF-FTSC production route // Journal of Iron and Steel Research, International. 2011. Vol. 18. No. 9. P. 6 – 12.
- Ye Guo-zhu, Par Jonsson, Thore Lund. Thermodynamics and kinetics of the modification of A1₂O₃ inclusions // ISIJ Int. 1996. Vol. 36 (Supplement). P. 105.
- 17. Nita P.S., Butnariu I., Constantin N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ // Revista de Metalurgia. 2010. Vol. 46. No. 1. P. 5 14.
- Story S.R., Piccone T.J., Fruehan R.J., Potter M. Inclusion analysis to predict casting behavior // ISSTech. 2003 Conference, ISS of AIME, Indianapolis, USA.
- Tundish technology for clean steel production // World Scientific Publishing. Available at URL: http://www.worldscibooks.com/ engineering/6426.html, 2007.
- 20. Björklund J. A study of slag-steel-inclusion interaction during ladle treatment. Licentiate thesis. School of Industrial Engineering and Management Division of Applied Process Metallurgy Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006. – 28 p.

Поступила в редакцию 24 сентября 2019 г. После доработки 30 сентября 2019 г. Принята к публикации 16 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 860-869.

THERMODYNAMIC FEATURES OF THE MODIFICATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS BY CALCIUM IN LOW-CARBON STEELS DEOXIDIZED BY ALUMINUM

A.D. Khoroshilov¹, K.V. Grigorovich^{2,3}

¹JSC "MVT INZhINIRING", Moscow, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

³ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

Abstract. Low-carbon steels deoxidized by aluminum are the main group of structural steels produced in Russia and all over the world. These steels work in key sectors of the economy – construction, automotive, mining and transportation of minerals, etc. The deoxidation of steel melt by aluminum leads to the formation of non-metallic inclusions, which can significantly affect quality of rolled products and reduce the manufacturability of production due to overgrowth of submerged nozzles during continuous casting. So, ceteris paribus, only due to contamination of steel with non-metallic inclusions, the following differences in technical and economic indicators can be observed: sorting by surface defects, reduced yield of cast slabs, increased corrosion wear rate, sorting by ultrasonic inspection defects, etc. Due to the particular shape, size and state of aggregation, non-metallic inclusions based on aluminum deoxidation products are difficult to remove from the steel melt. An effective way to reduce steel pollution by similar inclusions is modifying their composition to a liquid state of aggregation with calcium, which requires careful preparation of the molten slag and metal. The article describes in detail the main thermodynamic features of this process. On the example of IF-steel, we present calculation of the target range of calcium content to ensure the inclusion modification to a liquid state depending on aluminum concentration in the steel melt. The limiting sulfur concentrations in the metal melt are determined depending on aluminum and calcium contents, which ensure prevention of the formation of refractory sulfide shells on oxide non-metallic inclusions.

Keywords: non-metallic inclusions, low-carbon steels, IF-steels, surface defects, calcium modification, slag modification, sliver defect.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-860-869

REFERENCES

- Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Khoroshilov A.D., Mezin F.I., Semernin G.V., Mishnev P.A., Zhironkin M.V., Bikin K.B. Analysis of surface defects occurrence in cold-rolled products from IF-steels. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 7, pp. 36–40. (In Russ.).
- 2. Alalykin N.V., Khoroshilov A.D. Improving the technology of melting and casting of IF-steel in the conditions of PJSC MMK. In: *XV Mezhdunarodnyi kongress staleplavil'shchikov, Tula*, 2018. (In Russ.).
- Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Khoroshilov A.D., Mezin F.I., Semernin G.V., Mishnev P.A., Zhironkin M.V., Bikin K.B. Optimization of end-to-end technology for producing continuously cast billets from IF-steels as an effective way to improve the surface quality of cold-rolled products. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 10, pp. 36–42. (In Russ.).
- Khoroshilov A.D., Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Yaburov S.I., Mezin F.I., Semernin G.V., Kazankov A.Yu. Development of effective ways to reduce the sorting by surface defects of cold-rolled products from IF-steels. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya*". 2013, no. 7, pp. 38–41. (In Russ.).
- Riyahimalayeri K., Ölund P., Selleby M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2013, vol. 40, pp. 470–477.
- 6. Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of aluminia inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki: Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering 2006, 89 p.
- Katsuhiro Sasi, Yoshimasa Mizukami. Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 11, pp. 1331–1339.
- Shakhpazov E.Kh., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G., Rodionova I.G., Rybkin N.A. Physicochemical prediction of the types of nonmetallic inclusions: Complex deoxidation of steel with alumi-

num and calcium. Russian Metallurgy (Metally). 2006, vol. 2006, no. 2, pp. 99–107.

- Lifeng Zhang, Brian G. Thomas. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel. *ISS Tech. 2003 (Conf. Proc.), Indianapolis, IN, USA, April 27-30, 2003.* ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003, pp. 141–156.
- Holappa L., Hämäläinen M., Liukkonen M., Lind M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003, vol. 30, no. 2, pp. 111–115.
- 11. Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Feb. 1994, vol. 28B, pp. 33–42.
- Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhpazov E.Kh. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh rasplavov* [Physical chemistry of metallurgical melts]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2008, 352 p. (In Russ.)
- Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the melts of CaO– Al₂O₃ system. *Elektronnyi nauchno-informatsionnyi zhurnal "Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN"*. 2003, no. 1(21), pp. 1–3.
- 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 elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physicochemical calculations of steelmaking processes]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
- Yang Wen', CAO Jing', Wang Xin-hua, Investigation on non-metallic inclusions in LCAK steel produced by BOF-LF-FTSC production route. *Journal of Iron and Steel Research, International.* 2011, vol. 18, no. 9, pp. 6–12.
- Ye Guo-zhu, Par Jonsson, Thore Lund. Thermodynamics and kinetics of the modification of A1₂O₃ inclusions. *ISLJ Int.* 1996, no. 36 (Supplement), pp. 105.
- Nita P.S., Butnariu I., Constantin N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Revista de Metalurgia*. 2010, vol. 46, no. 1, pp. 5–14.
- Story S.R., Piccone T.J., Fruehan R.J., Potter M. Inclusion analysis to predict casting behavior. *ISSTech 2003 Conference, ISS of AIME, Indianapolis, USA.*
- Tundish technology for clean steel production. *World Scientific Publishing*. Available at URL: http://www.worldscibooks.com/engineering/6426.html, 2007.
- **20.** Björklund J. *A study of slag-steel-inclusion interaction during ladle treatment. Licentiate thesis.* School of Industrial Engineering and Management Division of Applied Process Metallurgy Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006, 28 p.

Information about the authors:

A.D. Khoroshilov, General Director (khoroshilovad@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

> Received September 24, 2019 Revised September 30, 2019 Accepted October 16, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 870 – 878. © 2019. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И.

669.046.512:544

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Co ПРИ КОМПЛЕКСНОМ РАСКИСЛЕНИИ АЛЮМИНИЕМ И КРЕМНИЕМ*

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com) Дашевский В.Я.^{1,2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий, заведующий лабораторией (vdashev@imet.ac.ru) Леонтьев Л.И.^{2,3,4}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,

главный научный сотрудник (leo@presidium.ras.ru)

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49) ² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4) ³ Институт металлургии УрО РАН (620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101) ⁴ Президиум РАН (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32a)

Аннотация. Сплавы системы Ni-Co находят широкое применение в промышленности. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является одной из главных задач процесса выплавки этих сплавов. При комплексном раскислении металлического расплава активности оксидов, образующихся в результате процесса раскисления, меньше единицы. За счет этого при одном и том же содержании элементов-раскислителей можно получить металл с более низкой концентрацией кислорода и, следовательно, более глубоко раскисленный. При совместном раскислении двумя раскислителями преимущественное участие в реакции принимает более сильный раскислитель. Однако если оксиды элементов-раскислителей образуют химические соединения, то это способствует участию более слабого раскислителя в процессе раскисления. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита (3Al₂O₂·2SiO₂), так и кианита (Al₂O₂·SiO₂). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения 3Al₂O₃ 2SiO₂ и существенно в случае образования соединения Al₂O₃ SiO₂. Кривые растворимости кислорода при образовании соединения Al,O, SiO, проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni-Co-Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al₂O₃, 3Al₂O₃, 2SiO₂, Al₂O₃, SiO₂ и SiO₂ от содержания алюминия и кремния в расплаве. В расплавах системы Ni-Co раскислительная способность алюминия и кремния повышается с ростом содержания кобальта в расплаве, однако кремний усиливает раскислительную способность алюминия тем слабее, чем выше содержание кобальта.

Ключевые слова: система Ni-Co, термодинамический анализ, комплексное раскисление, муллит, кианит, расплавы, алюминий, кремний, растворимость кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-870-878

Сплавы на никелевой основе широко используют в современной технике [1 - 3]. Сплавы системы Ni-Co благодаря высокой твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, а также специальным магнитным свойствам применяются во многих отраслях промышленности: радиоэлектронике – в качестве магнитотвердого материала, машиностроении – для изготовления деталей пресс-форм и др. [1]. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является одной из главных задач процесса выплавки этих сплавов.

В случае комплексного раскисления металлического расплава активности оксидов, образующихся в результате процесса раскисления, меньше единицы. За счет этого при одном и том же содержании элементовраскислителей можно получить металл с более низкой концентрацией кислорода и, следовательно, более глубоко раскисленный. При совместном раскислении двумя раскислителями преимущественное участие в реакции принимает более сильный раскислитель. Однако если оксиды элементов-раскислителей образуют

^{*} Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

химические соединения, то это способствует участию более слабого раскислителя в процессе раскисления [4, 5].

Алюминий и кремний – легирующие элементы в никель-кобальтовых сплавах, одновременно они и элементы-раскислители. Ранее авторами проведен термодинамический анализ раздельного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni-Co [6, 7]. Представляет интерес оценить совместное влияние алюминия и кремния на растворимость кислорода в этих расплавах.

При совместном раскислении расплавов системы Ni-Co алюминием и кремнием преимущественное участие в реакции принимает алюминий как элемент, имеющий более сильное сродство к кислороду по сравнению с кремнием: $\Delta G^{\circ}_{1873 \text{ K}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\ 073\ 351\ Дж/моль,$ $\Delta G_{1873 \text{ K}}^{\circ}(\text{SiO}_2) = -570 \ 983 \ Дж/моль [8, 9].$ Образование химических соединений между оксидами кремния и алюминия способствует участию кремния в процессе раскисления. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита (3Al₂O₃·2SiO₂) [10, 11], так и кианита (Al₂O₃·SiO₂) [12, 13]. Рассмотрим оба случая: в первом случае продуктом реакции совместного раскисления алюминием и кремнием является соединение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (вариант *I*), во втором – $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (вариант 2). Реакции разложения муллита и кианита показаны ниже:

$$3Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} = 3Al_{2}O_{3} + 2SiO_{2},$$

$$K_{(1)} = \frac{a_{Al_{2}O_{3}}^{3}a_{SiO_{2}}^{2}}{a_{3Al_{2}O_{3}\cdot 2SiO_{2}}};$$
(1)

$$Al_{2}O_{3} \cdot SiO_{2} = Al_{2}O_{3} + SiO_{2},$$

$$K_{(2)} = \frac{a_{Al_{2}O_{3}}a_{SiO_{2}}}{a_{Al_{2}O_{3}} \cdot SiO_{2}}.$$
(2)

В работе [10] представлен обзор исследований по определению величины $\lg K_{(1)}$. На основании приведенных данных можно принять, что при 1873 К $\lg K_{(1)} = -1,2$. Значение величины $\lg K_{(2)}$ указано в работе [12]:

$$\lg K_{(2)} = -\frac{8765}{T} + 0,63$$

при 1873 К $lgK_{(2)} = -4,05$. При активностях $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, равных единице, в соответствии с уравнениями (1) и (2) можно записать:

$$3 \lg a_{Al_2O_3} + 2 \lg a_{SiO_2} = -1,2$$
 (вариант *I*); (3)

$$\lg a_{Al_2O_3} + \lg a_{SiO_2} = -4,05$$
 (вариант 2). (4)

Из уравнений констант равновесия реакций раздельного раскисления никель-кобальтовых расплавов алюминием и кремнием

$$Al_{2}O_{3}(TB) = 2[Al] + 3[O],$$

$$K_{(5)} = \frac{([\% Al] f_{Al})^{2} ([\% O] f_{O})^{3}}{a_{Al_{2}O_{3}}};$$

$$SiO_{2}(TB) = [Si] + 2[O],$$

$$K_{(6)} = \frac{([\% Si] f_{Si}) ([\% O] f_{O})^{2}}{a_{SiO_{2}}}$$
(6)

могут быть определены зависимости активности кислорода в расплаве от содержания алюминия и кремния соответственно:

$$\lg a_{O(AI)} = \lg \left([\% O] f_O \right)_{AI} = \frac{1}{3} \lg K_{(5)} + \frac{1}{3} \lg a_{AI_2O_3} - \frac{2}{3} \lg [\% AI] - \frac{2}{3} e_{AI(Ni-Co)}^{AI} [\% AI] - \frac{2}{3} e_{AI(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% AI]^2 f_{AI}^2} \right)^{1/3};$$
(7)

$$Ig \, u_{O(Si)} - Ig \left([\% \ O] f_O \right)_{Si} - \frac{1}{2} Ig \, K_{(6)} + \frac{1}{2} lg \, a_{SiO_2} - \frac{1}{2} lg [\% \ Si] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{Si} [\% \ Si] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \ Si] f_{Si}} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах [14]. В случае совместного раскисления алюминием и кремнием активности кислорода, определяемые уравнениями (7) и (8), равны. Отсюда, с учетом взаимного влияния алюминия и кремния друг на друга, можно записать:

$$\frac{1}{3} \lg K_{(5)} + \frac{1}{3} \lg a_{Al_{2}O_{3}} - \frac{2}{3} \lg [\% \text{ Al}] - \frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{AI} [\% \text{ Al}] - \frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{AI} [\% \text{ Al}] - \frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Si} [\% \text{ Al}] - \frac{2}{3} e_{Al(Ni-Co)}^{Si} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^{2} f_{Al}^{2}}\right)^{1/3} = \frac{1}{2} \lg K_{(6)} + \frac{1}{2} \lg a_{SiO_{2}} - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Si}] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{Si} [\% \text{ Si}] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{Si} [\% \text{ Si}] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{AI} [\% \text{ Al}] - \frac{1}{2} e_{Si(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{ Si}] f_{Si}}\right)^{1/2}.$$
 (9)

Уравнение (9) показывает взаимосвязь между содержаниями алюминия и кремния и активностями оксидов. Активность кремнезема из уравнений (3) и (4) при 1873 К равна

$$\lg a_{SiO_2} = -0.6 - 1.5 \lg a_{Al_2O_3}$$
 (вариант *l*); (3*a*)

$$\lg a_{SiO_2} = -4,05 - \lg a_{Al_2O_3}$$
 (вариант 2). (4*a*)

Решая совместно уравнение (9) с уравнениями (3a) и (4a), можно выразить активность глинозема через содержание алюминия и кремния в расплаве: <u>вариант 1</u>

$$lg a_{Al_{2}O_{3}} = \frac{1}{13} \left\{ -3, 6 - 4 lg K_{(5)} + 6 lg K_{(6)} + 8 lg [\% Al] - 6 lg [\% Si] + \left(8e_{Al(Ni-Co)}^{Al} - 6e_{Si(Ni-Co)}^{Si} \right) [\% Al] - \left(8e_{Al(Ni-Co)}^{Si} - 6e_{Si(Ni-Co)}^{Si} \right) [\% Si] + 8e_{Al(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% Al]^{2} f_{Al}^{2}} \right)^{1/3} - 6e_{Si(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% Si] f_{Si}} \right)^{1/2} \right\}; (10)$$

вариант 2

$$lg a_{Al_{2}O_{3}} = -2,43 - 0,41g K_{(5)} + 0,61g K_{(6)} + + 0,81g[\% Al] - 0,61g[\% Si] + + (0,8e_{Al(Ni-Co)}^{Al} - 0,6e_{Si(Ni-Co)}^{Al})[\% Al] - - (0,8e_{Al(Ni-Co)}^{Si} - 0,6e_{Si(Ni-Co)}^{Si})[\% Si] + + 0,8e_{Al(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% Al]^{2} f_{Al}^{2}}\right)^{1/3} - - 0,6e_{Si(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% Si] f_{Si}}\right)^{1/2}.$$
 (11)

Концентрация кислорода в расплаве при раскислении только алюминием может быть рассчитана по уравнению [6]

$$lg[\% O]_{Al} = \frac{1}{3} \left\{ lg K_{(5)} + lg a_{Al_2O_3} - 2 lg[\% Al] - \left(2e_{Al(Ni-Co)}^{Al} - 3e_{O(Ni-Co)}^{Al} \right) [\% Al] - \left(3e_{O(Ni-Co)}^{O} + 2e_{Al(Ni-Co)}^{O} \right) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% Al]^2 f_{Al}^2 f_{O}^3} \right)^{1/3} \right\}.$$
 (12)

При [% O] $\rightarrow 0$ коэффициент активности $f_{\rm O} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [% O] можно принять $\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\rm Al}^2 f_{\rm O}^3} \approx \frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\rm Al}^2}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [12] и уравнение (12) можно записать как

$$lg[\% O]_{Al} = \frac{1}{3} \left\{ lg K_{(5)} + lg a_{Al_2O_3} - 2 lg[\% Al] - \left(2e_{Al(Ni-Co)}^{Al} - 3e_{O(Ni-Co)}^{Al} \right) [\% Al] - \left(3e_{O(Ni-Co)}^{O} + 2e_{Al(Ni-Co)}^{O} \right) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% Al]^2 f_{Al}^2} \right)^{1/3} \right\}.$$
 (12a)

При совместном раскислении алюминием и кремнием, с учетом полученных зависимостей (10) и (11) и взаимного влияния элементов друг на друга, уравнение (12a) примет вид: вариант *I*

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = \frac{1}{13} \Biggl\{ -1, 2 + 3 lg K_{(5)} + 2 lg K_{(6)} + 6 lg[\% Al] - 2 lg[\% Si] - - (6e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + 2e_{Si(Ni-Co)}^{Al} + 13e_{O(Ni-Co)}^{Al})[\% Al] - - (6e_{Al(Ni-Co)}^{Si} + 2e_{Si(Ni-Co)}^{Si} + 13e_{O(Ni-Co)}^{Si})[\% Si] - - (13e_{O(Ni-Co)}^{O} + 6e_{Al(Ni-Co)}^{O}) \Biggl\{ \frac{K_{(5)}}{[\% Al]^2 f_{Al}^2} \Biggr\}^{1/3} - 2e_{Si(Ni-Co)}^{O} \Biggl\{ \frac{K_{(6)}}{[\% Si] f_{Si}} \Biggr\}^{1/2} \Biggr\};$$
(13)

<u>вариант 2</u>

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -0.81 + 0.2 lg K_{(15)} + 0.2 lg K_{(16)} - -0.4 lg[\% Al] - 0.2 lg[\% Si] - -(0.4 e_{Al(Ni-Co)}^{Al} + 0.2 e_{Si(Ni-Co)}^{Al} + e_{O(Ni-Co)}^{Al}) [\% Al] - -(0.4 e_{Al(Ni-Co)}^{Si} + 0.2 e_{Si(Ni-Co)}^{Si} + e_{O(Ni-Co)}^{Si}) [\% Si] - -(0.4 e_{O(Ni-Co)}^{O} + 0.2 e_{Si(Ni-Co)}^{Si} + e_{O(Ni-Co)}^{Si}) [\% Si] - -(e_{O(Ni-Co)}^{O} + 0.4 e_{Al(Ni-Co)}^{O}) \left(\frac{K_{(15)}}{[\% Al]^2 f_{Al}^2}\right)^{1/3} - -0.2 e_{Si(Ni-Co)}^{O} \left(\frac{K_{(16)}}{[\% Si] f_{Si}}\right)^{1/2}.$$
 (14)

Граничные условия применимости уравнений (13) и (14) определяются условиями образования химических соединений $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ при активностях Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице. При нулевом содержании кремния уравнениями (13) и (14) пользоваться нельзя.

Рассчитана зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Ni-Co от содержания алюминия и кремния при 1873 К. Использованные в расчете значения констант равновесия реакций раскисления алюминием и кремнием, коэффициентов активности и параметров взаимодействия приведены в таблице. Величины данных параметров взаимодействия для никель-кобальтовых расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по уравнению [21]

$$\varepsilon_{i(\mathrm{Ni}-\mathrm{Co})}^{j} = \varepsilon_{i(\mathrm{Ni})}^{j} X_{\mathrm{Ni}} + \varepsilon_{i(\mathrm{Co})}^{j} X_{\mathrm{Co}}.$$

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия и параметров взаимодействия уравнения (13) и (14) примут вид:

Значения констант равновесия реакций (5) и (6), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni-Co при 1873 К

Equilibrium constants for reactions (5) and (6), activity coefficients and interaction parameters for the Ni-Co melts at 1873 K

C 0/	Параметр											
Co, %	$\lg K_{(5)}[6]$	$\lg K_{(6)}[7]$	e_0^0	$e_{ m Al}^{ m Al}$	$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Al}}$	$e_{ m Al}^{ m O}$	$e_{ m Si}^{ m Si}$	$e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Si}}$	$e_{ m Si}^{ m O}$	$e_{ m Si}^{ m Al}$	$e_{ m Al}^{ m Si}$	
0	12 720	6 5 6 2	0	0,085	-1,47	-2,482	0,190	-0,065	-0,110	0,0983	0,09492	
0 -13,/39	-13,739	-0,505	[15]	[17]	[17]	[17]	[18]	[18]	[18]	[19]	[19]	
20	-13,775	-6,446	0	0,083	-1,506	-2,542	0,162	-0,093	-0,161	0,0979	0,09460	
40	-14,166	-6,424	0	0,081	-1,542	-2,603	0,134	-0,121	-0,212	0,0975	0,09420	
60	-14,716	-6,448	0	0,080	-1,578	-2,664	0,106	-0,149	-0,263	0,0972	0,09380	
80	-15,227	-6,469	0	0,078	-1,614	-2,725	0,078	-0,178	-0,314	0,0968	0,09350	
100	15 501	6 125	0	0,076	-1,65	-2,786	0,050	-0,206	-0,365	0,0964	0,09310	
	-15,501	-0,435	[16]	[16]	[12]	[12]	[16]	[12]	[12]	[20]	[20]	

<u>вариант 1</u>

Ni

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,273 - 0,462 lg[\% Al] - -0,154 lg[\% Si] + 1,416[\% Al] - 0,008[\% Si] + \frac{3,015 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{8,851 \cdot 10^{-6}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(15a)

Ni – 20 % Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,263 - 0,462 lg[\% Al] - -0,154 lg[\% Si] + 1,453[\% Al] + 0,024[\% Si] + \frac{3,004 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{1,482 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
 (156)

Ni – 40 % Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,350 - 0,462 lg[\% Al] - -0,154 lg[\% Si] + 1,490[\% Al] + 0,057[\% Si] + \frac{2,279 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{2,002 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(156)

Ni – 60 % Co

$$\begin{split} & \lg [\% \text{ O}]_{(\text{Al+Si})} = -4,480 - 0,462 \lg [\% \text{ Al}] - \\ & -0,154 \lg [\% \text{ Si}] + 1,526 [\% \text{ Al}] + 0,089 [\% \text{ Si}] + \\ & + \frac{1,529 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{ Al}]^{2/3}} + \frac{2,416 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{ Si}]^{1/2}}; \end{split} \tag{152}$$

Ni - 80 % Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,601 - 0,462 lg[\% Al] - -0,154 lg[\% Si] + 1,563[\% Al] + 0,123[\% Si] + +\frac{1,057 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{2,815 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}}; (15\partial)$$
Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,659 - 0,462 lg[\% Al] - -0,154 lg[\% Si] + 1,600[\% Al] + 0,155[\% Si] + +\frac{8,754 \cdot 10^{-6}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{3,403 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}}; (15e)$$

вариант 2 Ni

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,870 - 0,4 lg[\% Al] - -0,2 lg[\% Si] + 1,416[\% Al] - 0,011[\% Si] + \frac{2,613 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{1,151 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(16a)

Ni – 20 % Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,854 - 0,41g[\% Al] - -0,21g[\% Si] + 1,453[\% Al] + 0,023[\% Si] + \frac{2,604 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{1,927 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(166)

Ni – 40 % Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -4,928 - 0,4 lg[\% Al] - -0,2 lg[\% Si] + 1,490[\% Al] + 0,057[\% Si] + \frac{1,975 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{2,602 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(166)

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -5,043 - 0,41g[\% Al] - -0,21g[\% Si] + 1,527[\% Al] + 0,090[\% Si] + +\frac{1,325 \cdot 10^{-5}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{3,140 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(162)

Ni – 80 % Co

Co

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -5,149 - 0,41g[\% Al] - -0,21g[\% Si] + 1,563[\% Al] + 0,125[\% Si] + \frac{9,157 \cdot 10^{-6}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{3,660 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}};$$
(16*d*)

$$+\frac{9,13710}{[\% \text{ Al}]^{2/3}} + \frac{5,60010}{[\% \text{ Si}]^{1/2}};$$
(16*∂*)

$$lg[\% O]_{(Al+Si)} = -5,197 - 0,41g[\% Al] - -0,21g[\% Si] + 1,600[\% Al] + 0,159[\% Si] + \frac{7,586 \cdot 10^{-6}}{[\% Al]^{2/3}} + \frac{4,424 \cdot 10^{-5}}{[\% Si]^{1/2}}.$$
 (16e)

873

Рассчитанная по уравнениям (15a - e) и (16a - e) зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия и кремния в расплавах системы Ni–Co при 1873 К приведена на рис. 1. Как видно из приведенных данных, наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (вариант *1*) и существенно в случае образования соединения $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (вариант *2*). Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (вариант *2*) проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержания алюминия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [22]

$$\left[\% R'\right]^{*} = -\frac{xm}{2,3\left[xme_{R'}^{R'} + yke_{R'}^{R'} + (xn+yl)e_{O}^{R'}\right]}, \quad (17)$$

где x, y, m, n, k и l – коэффициенты в формуле соединения $xR'_{m}O_{n} \cdot yR''_{k}O_{l}$. В случае соединения $Al_{2}O_{3} \cdot SiO_{2}$ уравнение (17) примет вид:



Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплавах Ni (*a*), Ni – 20 % Co (*b*), Ni – 40 % Co (*b*), Ni – 60 % Co (*b*), Ni – 80 % Co (*b*) и Co (*b*) и Co (*b*) от содержания алюминия и кремния при 1873 К и [Si], %: *I* – 0; *2*, *5* – 0,05; *3*, *6* – 0,1; *4*, 7 – 1,0

Fig. 1. Dependence of oxygen concentration in Ni (a), Ni – 20 % Co (δ), Ni – 40 % Co (ϵ), Ni – 60 % Co (ϵ), Ni – 80 % Co (δ) and Co (ϵ) melts on aluminum and silicon contents at 1873 K [Si], %: 1 - 0; 2, 5 - 0.05; 3, 6 - 0.1; 4, 7 - 1.0

$$[\% \text{ Al}]^* = -\frac{0.4}{2.3 \left[0.4e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 0.2e_{\text{Si}}^{\text{Al}} + e_{\text{O}}^{\text{Al}}\right]}.$$
 (17*a*)

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (17*a*) значения содержаний алюминия в точках минимума и аналогичные данные для расплавов системы Ni-Co--Al [6]:

Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni–Co–Al [6]. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. В расплавах системы Ni–Co раскислительная способность алюминия и кремния повышается с ростом содержания кобальта в расплаве [6, 7]. Чем выше содержание кобальта, тем в меньшей степени кремний усиливает раскислительную способность алюминия.

Для краевых условий образования соединений $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ при активностях Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице, с учетом константы реакций образования соединений $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, используя уравнение (9) и пренебрегая его членами, содержащими параметры взаимодействия в связи с их малостью, получим:

<u>вариант *l*</u> при $a_{Al_2O_3} = 1$

$$\lg[\% \text{ Si}] = \lg K_{(6)} - \frac{2}{3} \lg K_{(5)} + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}] - 0, 6; \quad (18)$$

при $a_{SiO_2} = 1$

$$\lg[\% \text{ A1}] = \frac{1}{2} \lg K_{(5)} - \frac{3}{4} \lg K_{(6)} + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}] - 0,2; (19)$$

<u>вариант 2</u> при $a_{Al_2O_3} = 1$

$$\lg[\% \text{ Si}] = \lg K_{(6)} - \frac{2}{3} \lg K_{(5)} + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}] - 4,05; (20)$$

при $a_{{
m SiO}_2}=1$

$$\lg[\% \text{ AI}] = \frac{1}{2} \lg K_{(5)} - \frac{3}{4} \lg K_{(6)} + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}] - 2,025.$$
(21)

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия реакций (5) и (6) уравнения (18) – (21) примут вид:

<u>вариант *1*</u> Ni

$$\begin{split} ≶[\% ~Si]_{(Al+Si)} = 1,996 + \frac{4}{3} lg[\% ~Al]; \\ ≶[\% ~Al]_{(Al+Si)} = -2,147 + \frac{3}{4} lg[\% ~Si]; \end{split}$$

Ni – 20 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = 2,137 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$
$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -2,253 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Ni - 40 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = 2,420 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -2,465 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Ni - 60 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = 2,763 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -2,722 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Ni - 80 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = 3,082 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -2,962 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = 3,299 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -3,124 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

<u>вариант 2</u> Ni

$$\begin{split} ≶[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -1,454 + \frac{4}{3}lg[\% \text{ Al}];\\ ≶[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -3,972 + \frac{3}{4}lg[\% \text{ Si}]; \end{split}$$

Ni - 20 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = -1,313 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$
$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -4,078 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Ni - 40 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = -1,030 + \frac{4}{3}lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -4,290 + \frac{3}{4}lg[\% Si];$$

Ni - 60 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = -0,687 + \frac{4}{3}lg[\% Al];$$
$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -4,547 + \frac{3}{4}lg[\% Si];$$

Ni - 80 % Co

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = -0,368 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$

$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -4,787 + \frac{3}{4} lg[\% Si];$$

Со

$$lg[\% Si]_{(Al+Si)} = -0.151 + \frac{4}{3} lg[\% Al];$$
$$lg[\% Al]_{(Al+Si)} = -4.949 + \frac{3}{4} lg[\% Si]$$

Приведенные выше уравнения описывают положения граничных линий, разделяющих области образования Al_2O_3 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и SiO_2 (вариант *1*) и области образования Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и SiO_2 (вариант *2*). На рис. 2 на примере сплава Ni – 20 % Со приведены зависимости положения граничных линий от содержания алюминия и кремния в расплаве при 1873 К.

Выводы. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), так и кианита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и существенно в случае образования соединения $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni–Co–Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al_2O_3 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и SiO₂ от содержания алюминия и кремния в расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Davis J.R. Nickel, Cobalt and Their Alloys. Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000. – 422 p.
- Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
- Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
- Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidationequilibria in steel // Metall. Mater. Trans. B. 2004. Vol. 35B. P. 493 – 507.
- Zhang L, Ren Y. Fundamentals of steel complex deoxidation with multiple deoxidizers. – Cleveland, OH: AISTech., 2015. P. 2250 – 2259.
- Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих алюминий // Металлы. 2017. № 4. С. 58 – 62.
- Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих кремний // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 2. С. 163 – 166.
- Turkdogan E.T. Fundamentals of steelmaking. Leeds: Maney Publ., 2010. – 345 p.
- Miki T. Dilute Solutions. In book: Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals / Ed. S. Seetharaman. – Elsevier Ltd., 2014. P. 557 – 585.
- Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. Equilibrium between molten iron and Al₂O₃–SiO₂ oxides // Tetsu to Hagane. 1986. Vol. 72. No. 2. P. 218 – 224.



Рис. 2. Зависимость областей образования соединений Al_2O_3 , $3Al_2O_3$, $2SiO_2$ и SiO_2 (*a*) и Al_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 и SiO_2 (*б*) от содержания алюминия и кремния в расплаве Ni – 20 % Со при 1873 К

Fig. 2. Dependence of the areas of formation of Al_2O_3 , $3Al_2O_3$, $2SiO_2 \mu SiO_2 (a)$ and Al_2O_3 , Al_2O_3 , $SiO_2 \mu SiO_2 (\delta)$ compounds on aluminum and silicon content in Ni – 20 % Co melt at 1873 K

- 11. Slag Atlas. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 634 p.
- 12. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975.
- 504 c.
 13. Ashok K., Mandal G.K., Bandyopadhyay D. Theoretical investigation on deoxidation of liquid steel for Fe–Al–Si–O System // Trans. Indian Inst. Met. 2015. Vol. 68 (Suppl. 1). P. 9 18.
- 14. Seetharaman S. Fundamentals of Metallurgy. Cambridge: Woodhead Publ., 2005. 576 p.
- Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Vol. P. 104 – 110.
- Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
- Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between aluminum and oxygen in liquid nickel and nickel-iron alloy // Tetsu to Hagane. 1995. Vol. 81. No. 1. P. 22 – 27.
- Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys // ISIJ International. 1992. Vol. 32. No. 10. P. 1091 – 1096.

- 19. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
- 20. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // Электрометаллургия. 2009. № 4. С. 16 22.
- Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe – Ni, Fe – Co и Co – Ni // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 1. С. 54 – 60.
- 22. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe – Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33 – 41.

Поступила в редакцию 20 февраля 2019 г. После доработки 21 марта 2019 г. Принята к публикации 11 ноября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 870-878.

OXYGEN SOLUBILITY IN MELTS OF Ni-Co SYSTEM AT COMPLEX DEOXIDATION BY ALUMINUM AND SILICON

A.A. Alexandrov¹, V.Ya.Dashevskii^{1,2}, L.I. Leont'ev^{2,3,4}

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

² National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia

 ³ Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, Russia
 ⁴ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Alloys of Ni-Co system are widely used in industry. Oxygen is one of the harmful impurities in these alloys; in metal it is present in dissolved form or in the form of nonmetallic inclusions. Getting the finished metal with a minimum oxygen concentration is one of the main tasks of production process of these alloys. With the complex deoxidation of the metal melt, the activity of oxides resulting from the deoxidation process is less than one, due to this, with the same content of deoxidizing elements, it is possible to obtain a metal with a lower oxygen concentration, therefore, more deeply deoxidized. At joint deoxidation with two deoxidizers, a stronger deoxidizer takes a predominant part in the reaction, however, if oxides of the deoxidizing elements form chemical compounds, it contributes to participation of a weaker deoxidizer in deoxidation process. A thermodynamic analysis of the joint influence of aluminum and silicon on the solubility of oxygen in the melts of Ni-Co system has been performed. Deoxidation reaction products may be formed as mullite (3Al₂O₃·2SiO₂), and kyanite (Al₂O₃·SiO₂). Presence of silicon in the melt enhances the deoxidizing ability of aluminum: insignificantly in the case of formation of compound 3A1₂O₂·2SiO₂ and significantly in the case of formation of compound Al₂O₂ · SiO₂. Oxygen solubility curves in the case of formation of compound Al₂O₃·SiO₂ pass through a minimum, the position of which depends on the content of aluminum in the melt and doesn't dependent on silicon content. Aluminum content in the minimum points is insignificantly reduced from nickel to cobalt as in the case of melts of Ni-Co-Al. Further additives of aluminum lead to an increase in oxygen concentration. Areas of compounds Al2O3, 3Al2O3, 2SiO2, Al₂O₂ SiO₂ and SiO₂ depending on aluminum and silicon contents in the melt are determined. In melts of the Ni-Co system, the deoxidizing ability of aluminum and silicon increases with an increase in cobalt content in the melt. However, silicon enhances the deoxidizing ability of aluminum the weaker the higher cobalt content.

Keywords: Ni-Co system, thermodynamic analysis, complex deoxidation, mullite, kyanite, melts, aluminum, silicon, oxygen solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-870-878

REFERENCES

- 1. Davis J.R. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys.* Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000, 422 p.
- 2. Reed R.C. The Superalloys. *Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
- Logunov A.V., Shmotin Yu.A. Sovremennye zharoprochnye nikelevye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin [Modern heat-resistant nickel alloys for disk gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
- Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metall. Mater. Trans. B.* 2004, vol. 35B, pp. 493–507.
- Zhang L, Ren Y. Fundamentals of steel complex deoxidation with multiple deoxidizers. Cleveland, OH: *AISTech.*, 2015, pp. 2250–2259.
- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of the oxygen solutions in aluminum-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, no. 7, pp. 590–593.
- Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in silicon-containing Ni–Co melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 2, pp. 163–166. (In Russ.).
- Turkdogan E.T. Fundamentals of steelmaking. Leeds: Maney Publ., 2010, 345 p.
- Miki T. Dilute Solutions. In: Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals. Seetharaman S. ed. Elsevier Ltd., 2014, pp. 557–585.
- Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. Equilibrium between molten iron and Al₂O₃–SiO₂ oxides. *Tetsu to Hagane*. 1986, vol. 72, no. 2, pp. 218–224.
- 11. Slag Atlas. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 634 p.
- **12.** Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).

- Ashok K., Mandal G.K., Bandyopadhyay D. Theoretical investigation on deoxidation of liquid steel for Fe–Al–Si–O system. *Trans. Indian Inst. Met.* 2015, vol. 68 (Suppl. 1), pp. 9–18.
- 14. Seetharaman S. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publ., 2005, 576 p.
- Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, Annual Vol., pp. 104–110.
- Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
- Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between aluminum and oxygen in liquid nickel and nickel-iron alloy. *Tetsu to Hagane*. 1995, vol. 81, no. 1, pp. 22–27.
- Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys. *ISLJ International*. 1992, vol. 32, no. 10, pp. 1091–1096.
- Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. Part II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel–based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
- Belyanchikov L.N. Estimating the interaction parameters, activity coefficients, and heats of solution of elements in cobalt–based alloys

by recalculating their magnitudes for iron alloys. *Elektrometallur*giya. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).

- Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in Fe–Ni, Fe–Co and Co–Ni melts. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 1, pp. 42–48.
- **22.** Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the complex reduction of Fe–Co melts. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 5, pp. 337–344.
- *Funding*. The work was performed according to the state assignment no. 075-00746-19-00.

Information about the authors:

A.A. Alexandrov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

(a.a.aleksandrov@gmail.com)

V.Ya.Dashevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies", Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)

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

(leo@presidium.ras.ru)

Received February 20, 2019 Revised March 21, 2019 Accepted November 11, 2019 ISSN: ОЗ68-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 879 – 886. © 2019. Беломытцев М.Ю.

УДК 620.18: 621.771.016

ОБОБЩЕННЫЕ ДИАГРАММЫ И УРАВНЕНИЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ Ст. 3

Беломытцев М.Ю., д.т.н., профессор кафедры металловедения и физики

прочности (myubelom@yandex.ru)

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

Аннотация. Изучены процессы рекристаллизации стали Ст. 3 в ферритном состоянии. Образцы диаметром 8 мм и высотой 10 мм деформировали сжатием при 20 °C на 20 - 80 %, отжигали при 400 - 735 °C от 5 мин до 10 ч и охлаждали на воздухе. На образцах определяли размер зерна на продольных (по отношению к оси сжатия) шлифах. После разделения всего массива экспериментальных данных (степень деформации є, температура T, время отжига т, размер зерна D) на три группы (нет рекристаллизации, начало и конец первичной рекристаллизации), методом дискриминантного математического анализа найдены уравнения гиперплоскостей, наилучшим образом разделяющих эти группы. Показано, что рекристаллизация не наблюдается, если температура ниже 465 °С, либо если степень деформации ниже 20 % при любых сочетаниях остальных параметров. Деформированная структура полностью рекристаллизуется, если экспериментальные точки находятся в области параметров: T > 550 °C, e > 40 %, $\tau > 30$ мин. Самое большое измельчение зерна (до 7 – 10 мкм) получали после деформации с максимальной степенью (80 %). Первая критическая (физическая) степень деформации, после которой размер рекристаллизованного зерна больше исходного, отсутствует. Вторая критическая (техническая) степень деформации составляет 25 – 35 % для температур 530-735 °C. При таких степенях наблюдалось измельчение зерна в сравнении с исходным деформированным состоянием. Математическую связь размера рекристаллизованного зерна с параметрами опытов анализировали двояко: по Аррениусу в виде $D = A \varepsilon^N \tau^M \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ и по Холломону с линейной зависимостью от температуры ($D \sim T$). Решение по Аррениусу дало следующее уравнение: $\log(D) = 2,08 - 0,33\log(\varepsilon) + 0,023\log(\tau) - 967,31\frac{1}{T}$. Из него найдена энергия активации процесса рекристаллизации, равная ~18 000 Дж/моль. Для случая анализа по Холломону предложено в качестве параметра Холломона использовать функцию вида $P_{H} = \frac{T}{1000} [C_{H} - \log(\tau) + \log(\varepsilon)],$ а константу Холломона C_{H} находить численными методами. Для этих условий получено уравнение $d = -21,317 - 0,034T + 0,0032\log(\tau)T - 0,0032\log(\varepsilon)T$. Точность обоих описаний, определенная через сумму квадратов отклонений измеренных значений размеров зерен от рассчитанных, равна ~3,3 мкм или (при нормировке на среднее значение) ~20 %.

Ключевые слова: строительные стали, рекристаллизация, обобщенная диаграмма рекристаллизации, энергия активации, зависимость Аррениуса, зависимость Холломона.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-879-886

Использование изделий из строительной стали марки Ст. 3 в состоянии после холодной деформации ставит вопрос о стабильности ее структуры при нагревах. Закономерное снижение прочностных характеристик и повышение характеристик пластичности с ростом температуры из-за возврата свойств должно резко ускоряться с началом рекристаллизации. Подробно изучены процессы рекристаллизации стали Ст. 3 в аустенитном состоянии при высоких температурах (применительно к процессам ее контролируемой прокатки) [1 - 2]. Обобщенных данных о рекристаллизации холоднодеформированной стали Ст. 3 в литературе нет [3 - 11]. Этот вопрос ставился целью настоящей работы.

Исследования проводили на цилиндрических образцах диаметром 8 мм и высотой 10 мм, отрезанных от горячекатаной проволоки такого же сечения. Сталь Ст. 3 (0,21 % C; 0,5 % Mn; 0,12 % Si; 0,16 % Cu; примесей – не более 0,51 % в сумме; ост. – Fe) в исходном состоянии имела размер ферритного зерна 46 ± 8 мкм.

Среднее количество перлита в стали 17,25 % (об.) (посчитано точечным методом, рис. 1, a). Образцы деформировали сжатием при 20 °C на 20 – 80 % со скоростью ~15 мм/мин. После осадки образцы отжигали на воздухе, либо в аргоне (при длительности отжига более 2 ч) при 400 – 735 °С в течение от 5 мин до 10 ч и охлаждали на воздухе. На осаженных образцах после их отжига анализировали зерно на продольных (по отношению к оси сжатия) шлифах. Размер вытянутых зерен (коэффициент анизотропии более ~ 2 , рис. 1, δ) определяли подсчетом общего их числа (не менее 200) на заданной площади снимка и вычислением на этой основе условного среднего размера зерна при описании его формы кругом. Размер рекристаллизованных зерен (коэффициент анизотропии не более ~1,5, рис. 1, в) определяли методом секущих. Контрольный счет этими двумя методами на однородной изотропной структуре показал совпадение результатов с точностью не менее 7 %.



Рис. 1. Микроструктура стали Ст. 3 в исходном состоянии (*a*), после отжигов при 465 °С в течение 2 ч (б) и при 530 °С в течение 30 мин (*в*)

Fig. 1. Microstructure of steel St. 3 in the initial state (a); after annealing at 465 °C for 2 hours (b) and at 530 °C for 30 minutes (c)

Для описания процессов рекристаллизации строилась обобщенная диаграмма рекристаллизации в следующем варианте. Весь массив из 127 экспериментальных точек разбивался на три группы (рекристаллизации нет (1), рекристаллизация только началась (2), первичная рекристаллизация полностью закончилась (3)) и определяли уравнения плоскостей, разграничивающих эти группы (ни в одном из опытов не было обнаружено начала вторичной рекристаллизации). Множества, основанные на этих группах, частично перекрываются. Поиск коэффициентов плоскостей проводили по одной из разновидностей методики, представленной в работе [12]. По этой методике для каждой группы точек определяли координаты центра сферы минимального радиуса, охватывающей данные точки. Для соседних множеств находили уравнение линии, соединяющей центры этих сфер. Определяли уравнение плоскости, перпендикулярной этому отрезку и проходящей через такую точку на нем, чтобы число точек каждого из двух множеств, не попавших в свою область пространства, было минимально. Поиск координат точки на линии, соединяющей центры множеств, через которую должна проходить перпендикулярная ей плоскость, проводили численным методом. Получены следующие уравнения:

– плоскость между множествами (1) и (2)

$$11\ 670\frac{1}{T} - 1,12\log(e) - \log(\tau) - 12 = 0$$

– плоскость между множествами (2) и (3)

$$55\ 000\frac{1}{T} - 17,5\log(e) - \log(\tau) - 65 = 0,$$

где т – время, с, *е* – деформация, доли, *T* – температура, К. Графическое представление приведено на рис. 2.

Рекристаллизация не наблюдалась, если температура была ниже 465 °C, либо если степень деформации



Рис. 2. Обобщенная диаграмма рекристаллизации феррита стали Ст. 3. Фрагмент *a*: *A*, *B* – гиперплоскости; *A* разделяет наклеп от начала рекристаллизации, *B* соответствует концу первичной рекристаллизации. Фрагмент *б*: положение точек, соответствующих началу рекристаллизации (темные) и концу рекристаллизации (светлые) относительно гиперплоскости *B*

Fig. 2. Generalized diagram of ferrite recrystallization in steel St. 3. Fragment a: A, B – hyperplanes; A – separates hardening from the beginning of recrystallization, B – corresponds to the end of primary recrystallization. Fragment δ : position of the points corresponding to recrystallization beginning (dark) and to recrystallization end (light colored) relative to the hyperplane B

была ниже 20 % при любых сочетаниях остальных параметров. Деформированная структура полностью рекристаллизуется, если экспериментальные точки находятся в области следующих параметров: T > 550 °C, e > 40 %, $\tau > 30$ мин.

Самое большое измельчение зерна (до 7 – 10 мкм) получали после деформации с максимальной степенью (80 %). Первая критическая (физическая) степень деформации, после которой размер рекристаллизованного зерна больше исходного, отсутствует. Вторая критическая (техническая) степень деформации составляет 25 – 35 % для температур 530 – 735 °С. При таких степенях наблюдалось измельчение зерна в сравнении с исходным деформированным состоянием (рис. 3, *a*). Критическая степень деформации, при которой зерно измельчается в сравнении с начальным в результате рекристаллизации, совпадала со степенями, необходимыми для начала рекристаллизации.

Влияние температуры на размер рекристаллизованного зерна в изученном диапазоне варьирования факторов слабое (рис. 3, δ , область температур 550 – 735 °C). С увеличением времени отжига размер зерна растет (рис. 3, β) из-за собирательной рекристаллизации.

Сходные условия воздействия температуры и деформации на сталь Ст. 3 описаны в работе [13], где исследована структура образцов, подвергнутых испытаниям на кратковременную ползучесть (до 2 ч) при температурах 450 - 650 °C. В зоне сосредоточенной деформации (шейке), где степень деформации составляла ~40 %, явления рекристаллизации найдено не было даже при 650 °С. Обнаружена была лишь фрагментация структуры по типу полигонизации. Сопоставление данных из [5, 6, 13] с полученными в настоящей работе показывает, что появление рекристаллизации определяется не только общей накопленной степенью деформации (при других «подходящих» условиях), но и скоростью ее накопления. При малой скорости деформации ферритной структуры (даже в нагретом состоянии) вероятность начала рекристаллизации и связанного с этим разупрочнения снижается. Обнаруженное явление конкуренции полигонизации и рекристаллизации наблюдали в работах [3, 14 – 20], но для много меньших степеней деформации. В этих работах при отжигах образцов, подвергнутых малым степеням деформаций (~5 %), на примере поликристаллического железа высокой чистоты после деформации на 7 % [14] и нихрома после деформации на 5 % [3, 14] было показано, что рекристаллизация не наблюдается даже после 100 ч отжига при 680 °C. С повышением температуры деформации температура, при которой наблюдается только полигонизация и отсутствует рекристаллизация, повышается. При этом, по данным авторов [3, 14 – 20], необходимым остается условие малости суммарной степени деформации для изученных сталей всех марок.

Общепринятой формой математического описания зависимости размера рекристаллизованного зерна от исходной структуры, предварительной деформации и условий нагрева в литературе является мультипликативная зависимость Аррениусовского типа [4 – 6, 11, 15, 21 – 23] вида

$$D = A\varepsilon^N \tau^M \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

в которой каждый из сомножителей описывает зависимость от экспериментального фактора. При логарифмировании эта форма становится линейной от логарифмов соответствующих величин и обратной температуры:

$$\log(D) = A1 + N\log(\varepsilon) + M\log(\tau) - B\frac{1}{T}.$$

Поиск коэффициентов обобщенного уравнения рекристаллизации (как зависимости размера рекристаллизованного зерна от варьируемых факторов) легко осуществляется с помощью специализированных расчетных компьютерных программ типа Mathcad, Statistica и т.п.

Решение этой задачи для рассматриваемых данных дало следующее уравнение



Рис. 3. Влияние степени деформации (фрагмент *a*, отжиг при 730 °С), температуры (фрагмент *б*, степень деформации 80 %) и времени отжига (фрагмент *в*, отжиг при 730 °С) на размер рекристаллизованного зерна в стали Ст. 3

Fig. 3. Effect of the deformation degree (fragment *a*, annealing at 730 °C), temperature (fragment δ , for deformation degree of 80 %), and the annealing time (fragment *e*, annealing at 730 °C) on the size of recrystallized grain in steel St. 3

$$\log(D) = 2,08 - 0,33\log(\varepsilon) + 0,023\log(\tau) - 967,31\frac{1}{\tau}$$

В этом уравнении размер зерна D задан в мкм, деформация ε – в долях, время отжига τ – в с, температура отжига T – в К. Ошибка предсказания полученной модели, оцененная через анализ суммы квадратов отклонений рассчитанных размеров зерна от экспериментальных, составила 21 %.

Коэффициент при температуре дает энергию активации этого процесса. Она оказалось равной ~18 000 Дж/моль, что во много раз меньше, чем наблюдавшиеся значения (~300 000 ÷ 500 000 Дж/моль) при горячей деформации аустенита [24 – 26] и феррита [13, 27 – 30]. Как-либо объяснить этот результат не удалось.

В металловедении при анализе процессов, в которых одними из варьируемых факторов являются температура и время одновременно, предлагается и другая форма обобщенной зависимости искомой функции от исходных переменных, а с ней и методика такого анализа, известная под названием «анализа по Холломону» [31]. Принципиальная разница от методики анализа «по Аррениусу» – линейная, а не экспоненциальная зависимость функции от температуры. Методика анализа по Холломону (и особенно ее частный случай методика Ларсена-Миллера) широко применяется для анализа зависимости длительной прочности при ползучести [31-34], изменения характеристик прочности и твердости в результате старения в процессе длительных отжигов [6, 17, 23, 35 – 39], оценки накопления повреждаемости в гибах паропроводов [40]. Сам анализ имеет двухстадийный характер. Так, например, при анализе ползучести на первой стадии рассчитывается параметр Холломона Р, как функция вида

$$P_{H} = \frac{T}{1000} [C_{H} + \log(\tau)],$$

где T – абсолютная температура, τ – время, C_H – константа Холломона. На второй стадии анализируется графическая зависимость искомой функции от параметра P_H и по ее виду предлагается вид математической связи функции [log(τ)] и P_H . Во всех известных работах представлена линейная связь этих величин, коэффициенты линейного уравнения находятся методом наименьших квадратов. В данной работе эта методика применена для анализа процесса рекристаллизации стали Ст. 3. Особенности применения методики раскрыты ниже.

Параметр Холломона *P_H* рассчитывался по предложенному уравнению в виде

$$P_{H} = \frac{T}{1000} [C_{H} - \log(\tau) + \log(\varepsilon)].$$

где є – относительная деформация в долях, τ – время отжига в секундах. Неопределенной величиной в уравнении является константа Холломона P_H . (В методе Ларсена-Миллера она постулируется равной 20.) Для

ее определения в литературе предлагаются два способа [31, 41]: первый – основанный на анализе коэффициента корреляции свойства (в [31] – предела ползучести) и параметра Холломона [41] и второй – основанный на парном анализе двух опытов, в которых параметр Холломона имеет одинаковое значение [31]. В данной работе константа C_H определялась численными методами [42] по признаку минимума суммы квадратов расхождений экспериментальных ($d_{эксп}$) и рассчитанных ($d_{расчет}$) значений размеров зерен. Уравнение связи экспериментальных величин в общем виде выглядит следующим образом:

$$d_{\text{pacuer}} = a + bC_{H} \frac{T}{1000} - b\log(\tau) \frac{T}{1000} + b\log(\epsilon) \frac{T}{1000},$$
(1)

где *a*, *b*, *C*_{*H*} – константы, подлежащие определению.

Связь параметра Холломона P_H и размеров зерен (для случая $C_H = -10$) приведена на рис. 4, *a*. Из этого рисунка видно, что предположение о линейной связи величин P_H и *b* не является необоснованным. На рис. 4, *б* приведена зависимость суммы квадратов отклонений измеренных и рассчитанных по уравнению (1) значений размеров зерен при варьировании величины C_H . Из этого графика следует, что наилучшее описание экспериментальных данных будет при $C_H = -11$. В этом случае уравнение (1) принимает вид

$$d = -21,317 - 0,034T + 0,0032\log(\tau)T - -0,0032\log(\varepsilon)T.$$
 (2)

Точность предложенного уравнения, определенная через сумму квадратов отклонений измеренных и рассчитанных по уравнению (2) значений размеров зерен, нормированных на число измерений, равна 3,32 мкм или (при нормировке на среднее значение) 21,3 %.

Выводы. Показано, что рекристаллизация стали Ст.3 после холодной деформации не наблюдается, если температура отжига ниже 465 °C, либо если степень деформации ниже 20 % при любых сочетаниях остальных параметров. Деформированная структура полностью рекристаллизуется, если экспериментальные точки находятся в области параметров: T > 550 °C, e > 40 %, $\tau > 30$ мин.

Найдено уравнение гиперплоскости, разделяющей множество условий опытов, в которых рекристаллизация началась, но не закончилась, от множества условий опытов, в которых рекристаллизация прошла полностью. Уравнение имеет вид: 55 $000\frac{1}{T}$ – 17,5log(*e*) – – $\log(\tau)$ – 65 = 0, где τ – время, с, *e* – деформация, доли, *T* – температура, К.

Зависимость размера зерна от температуры, степени деформации и времени отжига может быть вы-



Рис. 4. Графические характеристики уравнения Холломона: $a - связь параметра Холломона P_H (для случая C_H = -10) и размера рекристаллизованного зерна стали Ст. 3;$

 δ – поиск оптимального значения константы $C_H \left\{ \Delta = \sqrt{\sum \left[\log(d_{_{\mathfrak{эксп}}}) - \log(d_{_{\mathfrak{расчет}}}) \right]^2} \right\};$ ϵ – соотношение между расчетными (по уравнению (2)) и экспериментальными значениями размеров зерен

Fig. 4. Graphical characteristics of the Hollomon equation:

a – relation of the Hollomon parameter P_H (for the case of $C_H = -10$) and the size of recrystallized grain in steel St. 3;

$$\delta - \text{search for the optimal value of constant } C_H \left\{ \Delta = \sqrt{\sum \frac{\left[\log(d_{\text{scen}}) - \log(d_{\text{pacuer}}) \right]^2}{n-2}} \right\};$$

e - ratio between the calculated (by the equation (2)) and the experimental values of grain sizes

ражена двояко с одинаковой степенью предсказательной точности ~21 %: через зависимость Аррениуса $\left(\kappa \alpha \kappa \sim \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right)$ и через зависимость Холломона (как ~*T*). Сами уравнения имеют вид $\log(D) = 2,08 - 0,33\log(\varepsilon) + 0,023\log(\tau) - 967,31\frac{1}{T}$ и $d = -21,317 - 0,034T + 0,0032\log(\tau)T - 0,0032\log(\varepsilon)T$ соответственно.

Найденное на основе Аррениусовской зависимости значение энергии активации процесса рекристаллизации холоднодеформированной стали Ст. 3 составляет ~18 000 Дж/моль, что во много раз меньше, чем обычные значения (~300 000 ÷ 500 000 Дж/моль) при горячей деформации аустенита и феррита. Как либо объяснить этот результат не удалось.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лизунов В.И., Шкатов В.В., Моляров В.Г., Канев В П. Управление по структуре качеством стали при горячей прокатке // Металловедение и термическая обработка стали. 1999. № 4. С. 52 – 56.
- Лизунов В.И., Моляров В.Г., Корочкин Е.А. Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. Матер. конф. Т. 4. – М.: Металлургия, 1994. С. 39 – 43.
- Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
- 4. Горелик С.С., Капуткина Л.М., Добаткин С.В. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 2003. – 452 с.
- Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 128 p.
- Doherty R., Hughes D., Humphreys F. etc. Current issues in recrystallization: A Review // Materials Science and Engineering A. 1997. Vol. 238. No. 2. P. 219 – 274.

- Jacques P., Delannay F., Cornet X. etc. Enhancement of the mechanical properties of a low-carbon, low-silicon steel by formation of a multiphased microstructure containing retained austenite // Metallurgical and Materials Transactions A.1998. Vol. 29A. No. 9. P. 2383 2393.
- Tokizane M., Matsumura N., Tsuzaki K. etc. Recristallization and formation of austenite in deformed lath martensitic structure of low carbon steels // Metallurgical and Materials Transactions A. 1982. Vol. 13. No. 5. P. 1379 – 1388.
- Tsuji N., Maki T. Enhanced structural refinement by combining phase transformation and plastic deformation in steels // Scripta Materialia. 2009. Vol. 60. No. 12. P. 1044 – 1049.
- Torres C.R., Sanchez F., Gonzalez A. etc. Study of the kinetics of the recrystallization of cold-rolled low-carbon steel // Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. Vol. 33A. No. 1. P. 25 – 31.
- Lu Y., Molodov D.A., Gottstein G. Recrystallization kinetics and microstructure evolution during annealing of a coldrolled Fe-Mn-C alloy //Acta Materialia. 2011. Vol. 59. No. 8. P. 3229 – 3243.
- Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 2. Деформация. – М.: МИСИС, 1996. – 584 с.
- Беломытцев М.Ю., Мордашев С.В. Ползучесть Ст.З в условиях кратковременного ресурса // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 11. С. 798 – 801.
- Рогельберг И.Л., Шпичинецкий Е.С. Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов: Справочник. – М.: Металлургиздат, 1950. – 280 с.
- Lin Y., Chen M.-S., Zhong J. Study of static recrystallization kinetics in a low alloy steel // Computation Materials Science. 2008. Vol. 44. No. 2. P. 316 – 321.
- Mao H., Zhang R., Hua L., Yin F. Study of static recrystallization behaviors of GCr15 steel under two-pass hot compression deformation // J. of Materials Engineering Performance. 2015. Vol. 24. No. 2. P. 930 – 935.
- Taheri A. K., Maccagno T., Jonas J. J. Effect of cooling rate after hot rolling and of multistage strain aging on the drawability of lowcarbon-steel wire rod // Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. Vol. 26A. No. 5. P. 1183 – 1193.

- Akbari E., Karimi Taheri K., Karimi Taheri A. The effect of prestrain temperature on kinetics of static recrystallization, microstructure evolution, and mechanical properties of low carbon steel // J. of Materials Engineering Performance. 2018. Vol. 27. No. 5. P. 2049 – 2059.
- 19. Qu H.P., Lang Y.P., Yao C.F. etc. The effect of heat treatment on recrystallized microstructure, precipitation and ductility of hotrolled Fe–Cr–Al–REM ferritic stainless steel sheets // Materials Science and Engineering A. 2013. Vol. 562. P. 9 – 16.
- 20. Тальбо Ж. Поведение железа высокой чистоты при отжиге. – В кн.: Физические и химические свойства металлов высокой чистоты. – М.: Металлургиздат, 1964. С. 183 – 222.
- Shen G., Zheng C., Gu J., Li D. Coupled simulation of ferrite recristallization in a dual-phase steel considering deformation heterogeneity at mesoscale // Computation Materials Science. 2018. Vol. 149. P. 191 – 201.
- Shi-Hoon Choi, Jae Hyung Cho. Primary recrystallization modeling for interstitial free steels // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 405. No. 1. P. 86 – 101.
- 23. Suna G.S., Dua L.X., Hua J., MisraR.D.K. Microstructural evolution and recrystallization behavior of cold rolled austenitic stainless steel with dual phase microstructure during isothermal annealing // Materials Science and Engineering A. 2018. Vol. 709. P. 254 – 264.
- 24. Шкатов В.В., Лизунов В.И., Чернышев А.П. Методика количественного сопоставления кинетики изотермических и неизотермических превращений // Изв. вуз. Черная металлургия. 1990. № 7. С. 109 – 110.
- 25. Шкатов В.В., Чернышев А.П., Лизунов В.И. Кинетика сфероидизации перлита в углеродистой стали // Физика металлов и металловедение. 1990. № 10. С. 122 – 128.
- 26. Шкатов В.В., Чернышев А.П., Лизунов В.И. Превращения феррито-перлитной структуры при охлаждении рулонов горячекатаной полосовой стали 09Г2 // Изв. вуз. Черная металлургия. 1990. № 11. С. 61 – 63.
- Oyarza M., Martinez-de-Guerenu A., Gutierrez I. Effect of stored energy and recovery on the overall recrystallization kinetics of a cold rolled low carbon steel // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 485. No. 1. P. 200 – 209.
- Etesami S.A., Enayati M.H. Microstructural evolution and recrystallization kinetics of a cold- rolled, ferrite-martensite structure during intercritical annealing // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. Vol. 47A. No. 7. P. 3271 – 3276.
- Doherty R.D., Cahn R.W. Nucleation of new grains in recrystallization of cold-worked metals // Journal of the Less-Common Metals. 1972. Vol. 28. P. 279 – 296.
- 30. Mazaheri Y., Kermanpur A., Najafizadeh A., Kalashami A.G. Kinetics of ferrite recrystallization and austenite formation during intercritical annealing of the cold- rolled ferrite/martensite duplex

structures // Metallurgical and Materials Transactions. 2016. Vol. 47 A. No. 3. P. 1040 – 1051.

- **31.** Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
- Розенберг В.М. Основы жаропрочности металлических материалов. М.: Металлургия, 1973. 328 с.
- Барофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов. М.: Металлургия, 1968. 304 с.
- 34. Tamura M., Abe F., Shiba K. etc. Larson–Miller constant of heatresistant steel // Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. Vol. 44a. P. 2645 – 2661.
- 35. Адаскин А.М., Бутрим В.Н., Кремнев Л.С. и др. Определение константы Холломона для жаропрочного сплава на основе хрома с целью прогнозирования его свойств // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 10. С. 34 – 38.
- 36. Адаскин А.М., Бутрим В.Н., Кубаткин В.С., Сапронов И.Ю. Кривые деформационного упрочнения и механические свойства жаропрочного сплава на основе хрома в зависимости от термической обработки и температуры испытаний // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 10. С. 50 – 63.
- 37. Janjusevic Z., Gulisia Z., Mihalovic M., Pataric A. The investigation of applicability of the Hollomon-Jaffe equation on tempering the HSLA steel // Chemical Industry and chemical Engineering Quarterly. 2009. Vol. 15. No. 3. P. 131 – 136.
- Etesami S.A., Enayati M.H., Kalashami A.G. Austenite formation and mechanical properties of a cold rolled ferrite-martensite structure during intercritical annealing // Materials Science and Engineering A. 2017. Vol. 682. P. 296 – 303.
- 39. Wu H., Du L., Ai Z., Liu X. Static recrystallization and precipitation behavior of a weathering steel microalloyed with vanadium // J. of Materials Science Technologies. 2013. Vol. 29. No. 12. P. 1197 – 1203.
- 40. Гладштейн В.И. Оценка влияния напряжений и температуры на накопление поврежденности в гибах паропроводов путем моделирования живучести металла при испытании образцов с надрезом // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 12 (678). С. 42 – 48.
- Шлякман Б.М., Ямпольский О.Н., Ратушев Д.В. Один способ определения константы С в параметре Холломона // Металловедение и термическая обработка металлов. 2010. № 9 (663). С. 48 – 51.
- **42.** Мельниченко А.С. Статистический анализ в металлургии и материаловедении. М.: ИД МИСиС, 2009. 268 с.

Поступила в редакцию 11 мая 2018 г. После доработки 12 сентября 2019 г. Принята к публикации 23 сентября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 879-886.

GENERALIZED DIAGRAMS AND EQUATIONS OF RECRYSTALLIZATION OF COLD-DEFORMED STEEL St. 3

M.Yu. Belomyttsev

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

Abstract. The recrystallization processes in steel St. 3 in the ferrite state were studied. Samples with diameter of 8 mm and with height of 10 mm were deformed by compression at 20 °C for 20 to 80 %, annealed at 400 – 735 °C for a period from 5 minutes to 10 hours, and cooled in the air. On the samples, the grain size was determined in longitudinal sections (with respect to the compression axis). After separation of the entire array of experimental data (degree of deformation ε , temperature *T* and time τ of annealing, grain size *D*) into 3 groups (no

recrystallization, beginning and end of the primary recrystallization), the equations of hyperplanes best sharing these groups were found by the method of discriminant mathematical analysis. Recrystallization is not observed if the temperature is below 465 °C, or if the degree of deformation is lower than 20 % for any combination of other parameters. The deformed structure completely recrystallizes if the experimental points are in the parameter range: T > 550 °C, $\varepsilon > 40$ %, $\tau > 30$ min. The largest grain refinement (up to $7 - 10 \mu$ m) was obtained after deformation with a maximum degree (80 %). The first critical (physical) degree of deformation, after which the size of the recrystallized grain is larger than the original one, is absent. The second critical (technical) degree of deformation is 25 - 35 % for temperatures of 530 - 735 °C. At such degrees grain refinement was observed in comparison with the

initial deformed state. Mathematical relation between the size of the recrystallized grain and the experiments' parameters was analyzed in two

ways: according to Arrhenius in the form $D = A\varepsilon^N \tau^M \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, and according to Hollomon with linear temperature dependence $(D \sim T)$. The Arrhenius solution gave the following equation: $\log(D) =$

= 2,08 - 0,33 log(
$$\epsilon$$
) + 0,023 log(τ) - 967,31 $\frac{1}{T}$. Therefore, activation

energy of the recrystallization process is found to be ~18,000 J/mol. In case of the Hollomon analysis, it was proposed to use the function T

 $P_{H} = \frac{T}{1000} [C_{H} - \log(\tau) + \log(\varepsilon)]$ as the Hollomon parameter, and the

Hollomon constant of C_H should be found by numerical methods. For these conditions, the equation $D = -21,317 - 0,034T + 0,0032\log(\tau)T - 0,0032\log(\varepsilon)T$ was obtained. The accuracy of both descriptions, defined as the sum of deviations squares of the measured grain sizes from calculated, is equal to ~3,3 µm or (when normalized to an average value) ~20 %.

Keywords: constructional steel, recrystallization, generalized recrystallization diagram, activation energy, Arrhenius dependence, Hollomon dependence.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-879-886

REFERENCES

- 1. Lizunov V.I., Shkatov V.V., Molyarov V.G., Kanev V P. Control over the quality of steel in hot rolling by its structure. *Metal Science and Heat Treatment*. 1999, vol. 41, no. 3-4, pp. 186–189.
- Lizunov V.I., Molyarov V.G., Korochkin E.A. In: *Chernaya metal-lurgiya Rossii i stran SNG v XXI veke. Materialy konferentsii. T. 4* [Ferrous metallurgy in Russia and CIS countries in the 21st century. Conference proc. Vol. 4]. Moscow: Metallurgiya, 1994, pp. 39–43. (In Russ.).
- **3.** Gorelik S.S. *Rekristallizatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 568 p. (In Russ.).
- 4. Gorelik S.S., Kaputkina L.M., Dobatkin S.V. *Rekristallizatsiya metallov i splavov* [Recrystallization of metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 2003, 452 p. (In Russ.).
- Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Amsterdam: Elsevier, 2012, 128 p.
- Doherty R., Hughes D., Humphreys F., Jonas J., Jensen D.J., Kassner M., King W., McNelley T., McQueen H., Rollett A. Current issues in recrystallization: A Review. *Materials Science and Engineering A*. 1997, vol. 238, no. 2, pp. 219–274.
- Jacques P., Delannay F., Cornet X, Harlet Ph., Ladriere J. Enhancement of the mechanical properties of a low-carbon, low-silicon steel by formation of a multiphased microstructure containing retained austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998, vol. 29A, no. 9, pp. 2383–2393.
- Tokizane M., Matsumura N., Tsuzaki K., Maki T., Tamura I. Recrystallization and formation of austenite in deformed lath martensitic structure of low carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions A.* 1982, vol. 13, no. 5, pp. 1379–1388.
- **9.** Tsuji N., Maki T. Enhanced structural refinement by combining phase transformation and plastic deformation in steels. *Scripta Materialia*. 2009, vol. 60, no. 12, pp. 1044–1049.
- Torres C.R., Sanchez F., Gonzalez A., Actis F., Herreara R. Study of the kinetics of the recrystallization of cold-rolled low-carbon steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002, vol. 33A, no. 1, pp. 25–31.
- Lu Y., Molodov D.A., Gottstein G. Recrystallization kinetics and microstructure evolution during annealing of a cold-rolled Fe-Mn-C alloy. *Acta Materialia*. 2011, vol. 59, no. 8, pp. 3229–3243.
- Shtremel' M.A. Prochnost' splavov. Chast' 2: Deformatsiya [Strength of alloys. Part 2. Deformation]. Moscow: ID MISiS, 1999, 518 p. (In Russ.).

- Belomyttsev M.Yu., Mordashev S.V. Regularities of short-term creep of St3 steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 11, pp. 798-801. (In Russ.).
- Rogel'berg I.L., Shpichinetskii E.S. *Diagrammy rekristallizatsii metallov i splavov. Spravochnik* [Diagrams of recrystallization of metals and alloys. Directory]. Moscow: Metallurgizdat, 1950, 280 p. (In Russ.).
- Lin Y., Chen M.-S., Zhong J. Study of static recrystallization kinetics in a low alloy steel. *Computation Materials Science*. 2008, vol. 44, no. 2, pp. 316–321.
- Mao H., Zhang R., Hua L., Yin F. Study of static recrystallization behaviors of GCr15 steel under two-pass hot compression deformation. *J. of Materials Engineering Performance*. 2015, vol. 24, no. 2, pp. 930–935.
- Taheri A. K., Maccagno T., Jonas J. J. Effect of cooling rate after hot rolling and of multistage strain aging on the drawability of lowcarbon-steel wire rod. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1995, vol. 26A, no. 5, pp. 1183–1193.
- Akbari E., Karimi Taheri K., Karimi Taheri A. The effect of prestrain temperature on kinetics of static recrystallization, microstructure evolution, and mechanical properties of low carbon steel. *J. of Materials Engineering Performance*. 2018, vol. 27, no. 5, pp. 2049–2059.
- Qu H.P., Lang Y.P., Yao C.F., Chen H.T., Yang C.Q. The effect of heat treatment on recrystallized microstructure, precipitation and ductility of hot-rolled Fe–Cr–Al–REM ferritic stainless steel sheets. *Materials Science and Engineering A*. 2013, vol. 562, pp. 9–16.
- 20. Tal'bo Zh. Annealing behavior of puron. In: *Fizicheskie i khimi-cheskie svoistva metallov vysokoi chistoty* [Physical and chemical properties of metals of high purity]. Moscow: Metallurgizdat, 1964, pp. 183–222. (In Russ.).
- Shen G., Zheng C., Gu J., Li D. Coupled simulation of ferrite recrystallization in a dual-phase steel considering deformation heterogeneity at mesoscale. *Computation Materials Science*. 2018, vol. 149, pp. 191–201.
- **22.** Shi-Hoon Choi, Jae Hyung Cho. Primary recrystallization modeling for interstitial free steels. *Materials Science and Engineering A*. 2005, vol. 405, no. 1, pp. 86–101.
- **23.** Suna G.S., Dua L.X., Hua J., Misra R.D.K. Microstructural evolution and recrystallization behavior of cold rolled austenitic stainless steel with dual phase microstructure during isothermal annealing. *Materials Science and Engineering A*. 2018, vol. 709, pp. 254–264.
- Shkatov V.V., Lizunov V.I., Chernyshev A.P. Quantitative comparison of the kinetics of isothermal and nonisothermal transformations. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1990, no. 7, pp. 109–110. (In Russ.).
- Shkatov V.V., Chernyshev A.P., Lizunov V.I. Kinetics of pearlite spheroidization in carbon steel. *Physics of Metals and Metallography.* 1990, vol. 70, no. 4, pp. 116–121.
- Shkatov V.V., Chernyshev A.P., Lizunov V.I. Transformations in ferrite-pearlite structure of hot-rolled strip steel 09G2 at coils cooling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1990, no. 11, pp. 61–63. (In Russ.). (In Russ.).
- 27. Oyarza M., Martinez-de-Guerenu A., Gutierrez I. Effect of stored energy and recovery on the overall recrystallization kinetics of a cold rolled low carbon steel. *Materials Science and Engineering A*. 2008, vol. 485, no. 1, pp. 200–209.
- **28.** Etesami S.A., Enayati M.H. Microstructural evolution and recrystallization kinetics of a cold- rolled, ferrite-martensite structure during intercritical annealing. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016, vol. 47A, no. 7, pp. 3271-3276.
- **29.** Doherty R. D., Cahn R. W. Nucleation of new grains in recrystallization of cold-worked metals. *Journal of the Less-Common Metals*. 1972, vol. 28, pp. 279-296.
- 30. Mazaheri Y., Kermanpur A., Najafizadeh A., Kalashami A G. Kinetics of ferrite recrystallization and austenite formation during intercritical annealing of the cold- rolled ferrite/martensite duplex structures. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2016, vol. 47 A, no. 3, pp. 1040–1051.

- **31.** Khimushin F.F. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 752 p. (In Russ.).
- **32.** Rozenberg V.M. *Osnovy zharoprochnosti metallicheskikh materialov* [Fundamentals of high-temperature strength of metallic materials]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 328 p. (In Russ.).
- 33. Garofalo F. Fundamentals of Creep and Creep-rupture in metals. New York and London, 1965. (Russ.ed.: Garofalo F. Zakony polzuchesti i dlitel'noi prochnosti metallov i splavov. Moscow: Metallurgiya, 1968, 304 p.).
- Tamura M., Abe F., Shiba K., Sakasegawa H., Tanigawa H. Larson– Miller constant of heat-resistant steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013, vol. 44a, pp. 2645–2661.
- 35. Adaskin A.M., Butrim V.N., Kremnev L.S., Kubatkin V.S., Sapronov I.Yu. Determination of the Hollomon parameter for a chromiumbase refractory alloy with the aim of predicting its properties. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016, vol. 57, no. 9-10, pp. 610–613.
- 36. Adaskin A.M., Butrim V.N., Kubatkin V.S., Sapronov I.Yu. Strain hardening curves and mechanical properties of a chromium-base refractory alloy as a function of heat treatment and test temperature. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016, vol. 57, no. 9-10, pp. 625–631.
- 37. Janjusevic Z., Gulisia Z., Mihalovic M., Pataric A. The investigation of applicability of tha Hollomon-Jaffe equation on tempering the HSLA steel. *Chemical Industry and chemical Engineering Quarterly*. 2009, vol. 15, no. 3, pp. 131–136.

- Etesami S.A., Enayati M.H., Kalashami A.G. Austenite formation and mechanical properties of a cold rolled ferrite-martensite structure during intercritical annealing. *Materials Science and Engineering A*. 2017, vol. 682, pp. 296–303.
- Wu H., Du L., Ai Z., Liu X. Static recrystallization and precipitation behavior of a weathering steel microalloyed with vanadium. *J. of Materials Science Technologies*. 2013, vol. 29, no. 12, pp. 1197–1203.
- **40.** Gladshtein V.I. Estimation of the effect of stresses and temperature on damage accumulation in steam pipe bends by simulating the endurance of the metal by testing notched specimens. *Metal Science and Heat Treatment*. 2011, vol. 53, no. 11-12, pp. 611–617.
- **41.** Shlyakman B.M., Yampol'skii O.N., Ratushev D.V. A method for determining constant C in the Hollomon parameter. *Metal Science and Heat Treatment*. 2011, vol. 52, no. 9-10, pp. 451–453.
- **42.** Mel'nichenko A.S. *Statisticheskii analiz v metallurgii i materialo-vedenii* [Statistical analysis in metallurgy and materials science]. Moscow: ID MISiS, 2009, 268 p. (In Russ.).

Information about the author:

M.Yu. Belomyttsev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallography and Physics of Strength"* (myubelom@yandex.ru)

> Received May 11, 2018 Revised September 12, 2019 Accepted September 23, 2019

ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 887 – 893. © 2019. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С.

УДК 669.14.018.017:621.777.2

ВЛИЯНИЕ БОРА И ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ОХЛАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА В ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЕ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЖАРОИЗНОСОСТОЙКИХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

Колокольцев В.М., д.т.н., профессор, президент Петроченко Е.В., д.т.н., профессор кафедры технологии металлургии и литейных процессов Молочкова О.С., к.т.н., доцент кафедры технологии металлургии и литейных процессов (opetrochenko@mail.ru)

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (455000, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, пр. Ленина, 38)

Аннотация. В работе изучено влияние модифицирования бором и температурных режимов охлаждения металла в литейной форме на фазовый состав, морфологию и химический состав структурных составляющих жароизносостойких белых чугунов системы Fe-C-Cr-Mn-Ni--Ti-Al-Nb. После добавления бора фазовый состав металлической основы изменился с двухфазной (α - и γ -фазы) на полностью однофазную (γ -фазу). Модифицирование бором повлияло на тип вторичных карбидов, вторичное твердение в форме происходило за счет выделения дисперсных карбидов ниобия (без бора – за счет карбидов хрома). Структура модифицированных чугунов – первичные комплексные карбиды (Ti, Nb, Cr, Fe)C, дендриты твердого раствора, эвтектика и вторичные карбиды MeC. Добавки бора изменяют химический состав первичных карбидов. В них снижается содержание ниобия с 42 до 3 % и увеличивается содержание титана с 22 до 66 %. В эвтектических карбидах содержание железа повышается, а хрома снижается. Методами количественной металлографии исследованы параметры первичных фаз – карбидов MeC и дендритов твердого раствора. Для оценки фактора формы F, который является критерием компактности первичных фаз, использовали специальную методику анализатора изображений Thixomet PRO. В качестве характеристик дендритной структуры применяли следующие параметры: дисперсность дендритов (средние площадь S, длину l, ширину β). Применение предлагаемых характеристик (параметров) позволило не только количественно оценить дендритную структуру, но и определить степень модифицированными, а также установить количественные соотношения степени модифицированных чугунах по сравнению с немодифицированными, а также установить количественные соотношения степени модифицированных с условиями кристаллизации.

Ключевые слова: жароизносостойкие белые чугуны, модифицирование, температурные режимы охлаждения металла в литейной форме, структура, фазовый состав, химический состав фаз, вторичное твердение в форме, параметры фаз, фактор формы, степень модифицирования.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-887-893

Введение

Исследование влияния модифицирования бором и температурных режимов охлаждения металла в литейной форме на фазовый состав, морфологию [1-4] и химический состав структурных составляющих жароизносостойких белых чугунов имеет важное практическое значение [5-14]. Известно, что морфология первичных фаз (дендритов твердого раствора и карбидов) и эвтектик существенно влияет на механические и специальные свойства сплавов, например износостойкость, окалиностойкость, ростоустойчивость [15-20]. Оптимальные значения этих характеристик достигаются при определенных соотношениях размеров и формы структурных составляющих сплавов.

Сложнолегированные белые чугуны являются перспективным жароизносостойким материалом, где стабильность структуры и свойств в процессе работы являются одним из главных преимуществ для выбора данного материала [1, 4, 21, 22]. Литейные жароизносостойкие чугуны имеют специфическую структуру, сложный химический и фазовый состав. Комплексное легирование создает условия для формирования многофазной структуры, которая состоит из первичных карбидов и дендритов твердого раствора, эвтектик и вторичных карбидов. Эффективность многофазной микроструктуры в сопротивлении окислению и абразивному изнашиванию зависит от морфологии фаз, их количества и химического состава, а также типа, дисперсности и характера распределения упрочняющей фазы (карбидов первичных, эвтектических и вторичных) [21 – 24].

Для условий высокотемпературного окисления наиболее подходящей является однофазная структура металлической основы чугунов. Фазовый состав основы зависит от химического состава сплава и термокинетических условий кристаллизации. Если металлическая основа многофазная, происходит образование в формирующихся оксидных пленках большого числа дефектов различной природы, что приводит к их растрескиванию, снижению защитных функций в процессе эксплуатации и полному разрушению поверхности изделия.

Целью исследования является изучение влияния добавок бора и условий охлаждения сплавов в литейной форме на фазовый состав чугунов, химический состав фаз, структуру и параметры структурных составляющих.

Материал и методика проведения исследований

Материалом исследования в работе стал сложнолегированный белый чугун системы Fe-C-Cr-Mn-Ni--Ti-Al-Nb [2-3], модифицированный бором в количестве 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 %. Сплавы выплавляли в индукционной печи ИСТ-006 с основной футеровкой и заливали в различные типы форм: сухие и сырые песчано-глинистые формы (ПГФ) и кокиль. При заливке в сухую ПГФ скорость охлаждения в интервале кристаллизации составляла 3 – 10 град/мин, в сырую ПГФ – 8 - 12 град/мин, в чугунный кокиль – до 30 град/мин.

Химический состав образцов определяли на эмиссионном спектрометре фирмы «Бэрд» и на спектрометре OBLF QSG 750.

Структуру и фазовый состав чугунов исследовали с помощью металлографического (световой микроскоп МЕІЛ 2700) и рентгенографического метода [1-4]. Рентгеновскую съемку осуществляли на дифрактометре ДРОН-УМ1 (в кобальтовом K_{α} излучении). Количественный металлографический анализ проводили с помощью анализатора изображений Thixomet PRO.

Химический состав фазовых составляющих в сплавах определяли на растровых электронных микроскопах «TESCAN VEGA II XMU» с микрорентгеноспектральными анализаторами [1 – 4].

Результаты исследований и их обсуждение

В исходном состоянии без добавок бора фазовый состав чугуна представляет собой α-фазу (феррит), γ-фазу (аустенит), карбиды типа Me_7C_3 и карбиды типа MeC. При затвердевании белого чугуна первыми из расплава кристаллизуются карбиды типа MeC, далее дендриты твердого раствора и последующая завершающая эвтектическая реакция происходит с образованием аустенитохромистокарбидной эвтектики [2 – 4].

Структура исходного чугуна состоит из избыточных комплексных карбидов ниобия с титаном (Nb, Ti)C, дендритов твердого раствора, эвтектики и вторичных карбидов Me_7C_3 .

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после добавления бора изменился фазовый состав металлической основы с двухфазной (α- и γ-фазы) на полностью однофазную (γ-фазу). Структура модифицированных чугунов – первичные комплексные карбида титана и ниобия, дендриты аустенита, эвтектика и вторичные карбиды NbC (рис. 1).

Модифицирование бором повлияло на тип вторичных карбидов, вторичное твердение в форме происходило за счет выделения дисперсных комплексных карбидов ниобия (без бора – за счет карбидов хрома) (см. рис. 1).

Микрорентгеноспектральные исследования показали, что первичные карбиды являются комплексными (Ti, Nb, Cr, Fe)C, добавки бора изменяют химический состав карбидов: снижается содержание ниобия с 42 до 3 % и увеличивается содержание титана с 22 до 66 %.

С добавлением бора меняется химический состав эвтектических карбидов. С увеличением добавок бора повышается содержание железа в эвтектических карбидах, а количество ниобия и хрома в них снижается.

Карбиды (Ti, Nb, Cr, Fe)С располагаются преимущественно в межосных пространствах дендритов аустенита. В работе изучены параметры первичной карбидной фазы чугунов (табл. 1).

Для оценки фактора формы *F*, который является критерием компактности первичных фаз, использова-



Рис. 1. Микроструктура чугуна с 0,005 % В (сухая ПГФ) и химический состав фаз

Fig. 1. Microstructure of cast iron with 0.005 % B (dry SLM) and chemical composition of phases

Параметры карбидов (Nb, Ti, Cr, Fe)С в зависимости от условий охлаждения

Caranna		Параметры карбидной фазы МеС								
В, %	Тип формы	Объемная доля	Длина L,	Площадь S,	Расстояние между	Средний	Фактор			
		V, %	МКМ	MKM ²	карбидами, мкм	диаметр, мкм	формы F			
	Сухая ПГФ	3,41	3,430	16,34	99,0	11,20	0,51			
0	Сырая ПГФ	4,80	3,220	12,00	88,0	9,81	0,54			
	Кокиль	5,41	1,310	4,57	27,0	8,51	0,60			
	Сухая ПГФ	3,16	2,350	1,23	158,0	4,88	0,63			
0,005	Сырая ПГФ	4,20	2,000	4,50	160,0	3,61	0,61			
	Кокиль	4,26	1,020	0,90	90,0	2,41	0,66			
	Сухая ПГФ	2,87	2,130	4,23	230,0	4,73	0,62			
0,010	Сырая ПГФ	3,73	1,920	3,04	248,5	2,23	0,66			
	Кокиль	3,94	0,990	0,92	136,7	1,80	0,67			
	Сухая ПГФ	2,63	1,520	2,58	253,0	4,30	0,63			
0,020	Сырая ПГФ	4,27	1,290	1,59	148,7	2,01	0,65			
	Кокиль	4,17	0,901	0,78	108,6	1,57	0,65			
	Сухая ПГФ	3,17	1,530	2,83	174,8	4,65	0,65			
0,030	Сырая ПГФ	4,37	1,350	2,13	138,8	2,47	0,63			
-	Кокиль	4,77	1,100	1,64	81,8	1,99	0,62			

Table 1. Parameters of carbides (Nb, Ti, Cr, Fe)C depending on the cooling conditions

ли специальную методику анализатора изображений Thixomet PRO. Фактор формы или фактор компактности F – это отношение периметра карбидных частиц к их площади. У карбидных частиц с сильно развитой поверхностью и, следовательно, сильным вкладом ее периметра, фактор формы меньше, чем у карбидов компактной формы. Чем больше F, тем компактнее карбиды. Форма карбидных включений с $F \ge 0,6$ близка к шаровидной.

Увеличение скорости охлаждения при затвердевании изменяет форму и размеры карбидов. Карбиды (Nb, Ti, Cr, Fe)С становятся менее разветвленными, увеличивается их дисперсность и компактность [2, 3].

При увеличении содержания бора в чугуне до 0,01 - 0,02 % уменьшается количество карбидов *Me*C (на 5 – 7 %), а также площадь и диаметр карбидов (в среднем в 2 раза при заливке в сухую ПГФ и 2 – 4 раза в кокиль) (см. табл. 1).

При первичной кристаллизации жидкость обогащается бором, поверхностно активные атомы которого адсорбируются на поверхностях кристаллов с образованием адсорбционных пленок, препятствующих диффузии атомов к поверхности кристаллов и тормозящих их рост. Сплав переохлаждается с последующим образованием мелкодисперсной структуры при кристаллизации. Меняется форма первичных карбидов от разветвленной к компактной, фактор формы F карбидов без добавок бора составляет 0,51 - 0,60 в разных типах форм. При повышении содержания бора и скорости охлаждения при кристаллизации фактор формы F увеличивается и при добавке бора 0,01 - 0,02 % равен 0,62 - 0,67.

Положительное влияние модифицирования на параметры карбидов (Nb, Ti, Cr, Fe)С наблюдается при добавке бора до 0,02 %. Введение в состав большего количества модификатора приводит к укрупнению и росту карбидов и уменьшению фактора формы, т. е. к огрублению структуры. Таким образом, происходит снижение модифицирующего эффекта, называемого перемодифицированием или «старением» модифицирующего эффекта.

В зависимости от условий охлаждения и добавок бора при затвердевании чугунов образуются дендриты аустенита различной морфологии. В качестве характеристик дендритной структуры исследовали следующие параметры: дисперсность дендритной структуры δ ; объемную долю дендритов *V*; расстояние между осями дендритов второго порядка λ_2 ; фактор формы *F*; размеры дендритов (средние площадь *S*, длину *l*, ширину β) (табл. 2).

Дисперсность дендритной структуры δ определяется суммарным числом осных и межосных участков в единице длины. При подсчете ширины дендритов β измеряются дендритные оси низших порядков, изменение размеров которых определяет изменение дендритной структуры в целом.

Таблица 2

Параметры	сдендритной	структуры
-----------	-------------	-----------

Содержание В, %	Тип формы	<i>S</i> , мкм ²	<i>l</i> , мкм	β, мкм	V, %	λ ₂ , мкм	F	δ, мкм ⁻¹
	Сухая ПГФ	2456	232	9,47	47,0	5,6-6,8	0,26	0,16
0	Сырая ПГФ	1893	195	9,10	45,0	4,8-5,6	0,26	0,19
	Кокиль	89	41	2,21	44,6	1,0	0,28	1,00
	Сухая ПГФ	2416	201	9,15	44,5	5,2-7,1	0,28	0,16
0,005	Сырая ПГФ	1831	191	9,38	46,8	5,4	0,30	0,18
	Кокиль	85	38,8	2,10	40,0	0,9	0,32	1,10
	Сухая ПГФ	1912	198	9,18	44,6	4,9-6,3	0,29	0,19
0,010	Сырая ПГФ	1714	185	8,95	45,6	2,8-3,2	0,30	0,33
	Кокиль	36	19	1,89	37,0	-	0,33	_
	Сухая ПГФ	1581	130	10,50	45,0	2,5-3,8	0,34	0,18
0,020	Сырая ПГФ	1568	92	9,58	51,0	3,2	0,35	0,31
	Кокиль	35	17	1,70	39,0	_	0,50	—
0,030	Сухая ПГФ	1316	180	10,90	46,0	2,5-4,5	0,34	0,17
	Сырая ПГФ	1718	132	9,84	47,2	4,1	0,39	0,24
	Кокиль	77	32	2,27	41,8	-	0,45	_

Table 2. Parameters of dendrite structure

Предлагаемые параметры позволяют проводить количественную оценку дендритной структуры чугунов в зависимости от условий кристаллизации и добавок бора. Эти параметры целесообразно применять в тех случаях, когда какой-либо из факторов кристаллизации подвергается изменению (скорость охлаждения, модифицирующие добавки). С помощью количественной оценки дендритной структуры можно не только сравнивать относительное действие разных факторов, но и находить рациональные пределы применения того или иного фактора. Применение предлагаемых параметров позволяет количественно оценить дендритную структуру, а также определить степень модифицирования – относительное (в процентах) изменение каждого критерия в модифицированных чугунах по сравнению с немодифицированными.

Определение степени модифицирования представляется в ряде случаев полезным, например, для установления возможных количественных соотношений степени модифицирования с условиями кристаллизации. Так, относительное изменение параметра β при добавке 0,01 % В составляет 3,1; 9,0 и 23,1 % в сухую, сырую ПГФ и кокиль соответственно. Степень модифицирования параметра *l* при добавке 0,02 % В – 44,0; 52,8; 58,5 %. Степень влияния скорости охлаждения без добавок бора – 15,9 – 78,9 % на параметр *l* и 3,91 – 75,7 % на параметр β .

При модифицировании объемная доля дендритов аустенита не меняется. С увеличением скорости охлаждения (заливка в кокиль) объемная доля дендритов уменьшилась в среднем на 20 %. Исследования морфологии эвтектики и эвтектических карбидов показали, что увеличение добавок бора способствует уменьшению размеров эвтектических карбидов и эвтектических колоний и росту их количества во всех типах форм. С повышением скорости охлаждения (заливка в кокиль) уменьшаются размеры первичных карбидов, дендритов аустенита и растет объемная доля эвтектики (рис. 2).

На периферии отливки объемная доля эвтектики возрастает по сравнению с центром отливки (с 51 до 65 %), а объемная доля дендритов аустенита уменьшается (с 48 до 35 %). В этой области дендриты аустенита представляют собой отдельные почти равноосные неразветвленные зерна. Протяженность этой зоны тем больше, чем выше скорость охлаждения (заливка в кокиль). При исследовании изменения морфологии дендритов вглубь отливки наблюдается формирование дендритов более высокого порядка. В центре вновь преобладают равноосные дендриты. Бор незначительно меняет объемную долю дендритов.

Повышение скорости охлаждения уменьшает объемную долю и площадь дендритов. В отливках, полученных в сухие ПГФ, расстояние между осями второго порядка находится в диапазоне 2,5 – 7,0 мкм. Это расстояние уменьшается с увеличением добавок бора. При охлаждении в металлической форме оси высших порядков либо полностью отсутствуют, либо присутствуют в неразвитом (неявном) виде (междуосное расстояние в этом случае составляет около 1 мкм), компактность дендритов увеличивается.



Рис. 2. Панорамные изображения структуры чугунов до и после модифицирования бором, залитых в разные типы форм: a - 0 % В, сухая ПГФ; $\delta - 0,005 \%$ В, сухая ПГФ; e - 0,03 % В, сухая ПГФ; e - 0 % В, сырая ПГФ; $\delta - 0,005 \%$ В, сырая ПГФ; e - 0,03 % В, сырая ПГФ; m - 0 % В, кокиль; s - 0,005 % В, кокиль; u - 0,03 % В, кокиль

Fig. 2. Panoramic images of structures of cast iron after casting in different mold types, before and after boron modification: a - 0 % B, dry SLM; $\delta - 0.005 \%$ B, dry SLM; e - 0.03 % B, dry SLM; 2 - 0 % B, wet SLM; $\partial - 0.005 \%$ B, wet SLM; e - 0.03 % B, wet SLM; $\omega - 0 \%$ B, block mold; 3 - 0.005 % B, block mold; u - 0.03 % B, block mold

Выводы

Особенность влияния бора состоит в том, что он одновременно воздействует на количество, размеры и форму структурных составляющих белых чугунов, их фазовый и химический состав.

При модифицировании бором жароизносостойких белых чугунов системы Fe–C–Cr–Mn–Ni–Ti–Al–Nb изменился фазовый состав металлической основы с двухфазной (α - и γ -фазы) на полностью однофазную (γ -фазу). Структура модифицированных чугунов представляет собой первичные комплексные карбиды титана (Ti, Nb, Cr, Fe)C, дендриты твердого раствора, аустенитнохромистокарбидную эвтектику и вторичные карбиды NbC.

С добавлением бора существенно изменился химический состав первичных и эвтектических карбидов: значительно снизилось содержание ниобия с 44 до 2 %, а содержание титана в первичных карбидах (Ti, Nb, Cr, Fe)С выросло с 24 до 65 %. В результате аустенит оказывается пересыщенным ниобием и вторичное твердение в форме происходит за счет выделения дисперсных карбидов NbC.

Методами количественной металлографии исследованы параметры первичных фаз – карбидов *MeC* и дендритов твердого раствора: фактор формы *F*, который является критерием компактности первичных фаз; дисперсность дендритной структуры δ; объемная доля дендритов V; расстояние между осями дендритов второго порядка λ_2 ; размер дендритов (средние площадь *S*, длина *l*, ширина β). Применение предлагаемых характеристик (параметров) позволило не только количественно оценить дендритную структуру, но и определить степень модифицирования - относительное (в процентах) изменение каждого критерия в модифицированных чугунах по сравнению с немодифицированными чугунами, а также установить количественные соотношения степени модифицирования с условиями кристаллизации. Определено, что скорость охлаждения эффективнее влияет на параметр l (15,9 – 78,9 %) и на параметр β (3,91 – 75,7 %). На фактор формы влияние бора сильнее, степень модифицирования параметра F при добавке 0.02 % В составляет 47 %. Степень влияния скорости охлаждения на параметр F без добавок бора 7,7 %. Также показано, что с увеличением скорости охлаждения при затвердевании снижается влияние бора на параметры дендритной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петроченко Е.В. Особенности кристаллизации, формирования структуры и свойств износостойких и жаростойких чугунов в различных условиях охлаждения: Дис. ... д-ра техн. наук. – Магнитогорск, 2012. – 310 с.

- Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С., Ахметова А.А. Влияние бора на структуру и свойства жароизносостойких чугунов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Матер. 72-й межрег. науч.-техн. конф. / Под. ред. В.М. Колокольцева. Т. 1. Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2014. С. 101 105.
- Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Молочкова О.С., Ахметова А.А. Количественные характеристики дендритной структуры жароизносостойких белых чугунов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Матер. 74-й межрег. науч.-техн. конф. / Под.ред. В.М. Колокольцева. Т. 1. Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2016. С. 140 144.
- Молочкова О.С. Выбор состава и исследование структуры, свойств жароизносостойких комплексно-легированных белых чугунов: Дис... канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2012. – 123 с.
- Tasgin Yahya, Kaplan Mehmet, Yaz Mehmet. Investigation of effects of boron additives and heat treatment on carbides and phase transition of highly alloyed duplex cast iron // Materials and Design. 2009. Vol. 30. P. 3174 – 3179.
- Hufenbach J., Kunze K., Giebeler L. etc. The effect of boron on microstructure and mechanical properties of high-strength cast FeCrVC // Materials Science & Engineering A. 2013. Vol. 586. P. 267 – 275.
- Xiang Chen, Yanxiang Li. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron // Materials Science and Engineering A. 2010. Vol. 528. P. 770 – 775.
- Peng Yun-Cheng, Jin Hui-Jin, Liu Jin-Hai, Li Guo-Lu. Effect of boron on the microstructure and mechanical properties of carbidicaustempered ductile iron // Materials Science and Engineering A. 2011. Vol. 529. P. 321 – 325.
- Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of complex V, Cu, Ti and B alloying on structural and phase state, mechanical properties and wear resistance of white cast iron // CIS Iron and Steel Review. 2016. Vol. 1. P. 23 – 15.
- 10. Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of boron modification and cooling conditions during solidification on structural and phase state of heat- and wear-resistant white cast iron // CIS Iron and Steel Review. 2018. Vol. 15. P. 11 – 15.
- Correa R., Bedolla-Jacuinde A., Mejía I. etc. Effect of boron on microstructure of directionally solidified high chromium white irons // International Journal of Cast Metals Research. 2011. Vol. 24. No. 1. P. 37 – 44.
- Correa R., Bedolla-Jacuinde A., Zuno-Silva J. etc. Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified high-chromium white irons // Wear. 2009. Vol. 267. No. 1 – 4. P. 495 – 504.
- **13.** Petrovic S.T., Markovic S., Pavlovic Z.A. The effect of boron on the stereological characteristics of the structural phases present in the

structure of the 13% Cr white iron // Journal of Materials Science. 2003. Vol. 38. No. 15. P. 3263 – 3268.

- Villanueva-Perez O.E., Mejía I., García-García V., Bedolla-Jacuinde A. Metallographic, structural and mechanical characterization of a low density Fe–Mn–Al–C steel microalloyed with Ti/B in ascast and homogenized conditions // MRS Advances. 2018. Vol. 3. No. 64. P. 3971 – 3978.
- Gromczyk M., Kondracki M., Studnicki A., Szajnar J. Stereological analysis of carbides in hypoeutectic chromium cast iron // Archives of Foundry Engineering. 2015. Vol. 15. No. 2. P. 17 – 22.
- 16. Гущин Н.С., Куликов В.И., Нуралиев Ф.А., Тахиров А.А. Износостойкие легированные хромом чугуны со специальными свойствами // Литейное производство. 2015. № 4. С. 7 – 11.
- Александров М.В. Формирование структуры и абразивная износостойкость литого композиционного материала системы легированный белый чугун – TiC // Литейщик России. 2015. № 2. С. 29 – 34.
- Bedolla-Jacuinde A., Correa R., Quezada J.G., Maldonado C. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16% chromium white iron // Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 398. P. 297 – 308.
- Zhi X., Xing J., Fu H., Xiao B. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron // Materials Letters. 2008. Vol. 62. No. 6 – 7. P. 857 – 860.
- 20. Satoh T., Liu H.-N., Sakamoto M., Kawakami Y. High temperature properties of a high-chromium cast iron and its composites fabricated via powder metallurgy process // Journal of Materials Science. 2005. Vol. 40. No. 12. P. 3283 3286.
- Sain P.K., Sharma C.P., Bhargava A.K. Microstructure aspects of a newly developed, low cost, corrosion-resistant white cast iron // Journal Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. Vol. 44F. P. 1665 – 1671.
- 22. Yoganandh J., Natarjan S., Kumaresh Babu S.P. Erosive wear behavior of nickel-based high alloy white cast iron under mining conditions using orthogonal array // Journal of Materials Engineering and Performance. 2013. Vol. 22. No. 9. P. 2534 – 2540.
- 23. Bedolla-Jacuinde A., Arias L., Hernández B. Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron // Journal of Materials Engineering and Performance. 2003. Vol. 12. No. 4. P. 371 – 382.
- Janus A. Effect of chemical composition on number of eutectic colonies in Ni–Mn–Cu cast iron // Archives of Foundry Engineering. 2013. Vol. 13. No. 1. P. 51 – 56.

Поступила в редакцию 4 августа 2018 г. После доработки 12 сентября 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019. Vol. 62. No. 11, pp. 887–893.

INFLUENCE OF BORON MODIFICATION AND COOLING CONDITIONS DURING SOLIDIFICATION ON STRUCTURAL AND PHASE STATE OF HEAT- AND WEAR-RESISTANT WHITE CAST IRON

V.M. Kolokol'tsev, E.V. Petrochenko, O.S. Molochkova

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Abstract. The paper is devoted to examination of the effect of boron modification and temperature conditions for metal cooling in a mold on phase composition, morphology and chemical composition of structural components of heat- and wear-resistant white cast iron of Fe-C-Cr-Mn-Ni-Ti-Al-Nb system. The phase composition of the metallic base changed from the dualphase (α- and γ-phases) to the

completely single-phase (γ -phase). Boron modification influenced on the type of secondary carbides, while secondary hardening in a mold occurs through extraction of dispersed niobium carbides (without boron, but with chromium carbides). The structure of modified cast iron is presented by the primary complex carbides (Ti, Nb, Cr, Fe)C, as well as by solid solution dendrites, eutectics and secondary carbides *Me*C. Boron addition changes the chemical composition of primary carbides with decrease of niobium content from 44 to 2 % and increase of titanium content from 24 to 65 %; content of eutectic carbides rises as well. As for hypereutectic carbides, they are characterized by increase of ferrum content and lowering of chrome content. Parameters of the primary phases (*MeC* carbides and solid solution dendrites) were investigated using the methods of quantitative metallography. The special technique of Thixomet PRO image analyzer was used for evaluation of the *F* form factor which is the criterion of compatibility of the primary phases. The following parameters were used in this work as the parameters of dendrite structure: dispersity of the dendrite structure (δ), volumetric part of dendrites (*V*), distance between the axes of second order dendrites (λ_2), form factor (*F*), average dimensions of dendrites – square (*S*), length (*l*) and width (β). All the suggested characteristics (parameters) allowed not only to provide quantitative evaluation of the dendrite structure, but also to determine modification degree as relative variation (in %) of each criterion in modified cast iron in comparison with non-modified iron. Quantitative relation between modification degree and crystallization conditions were established as well.

Keywords: heat- and wear-resistant white cast iron, modification, temperature conditions, metal cooling, mold, structure, phase composition, chemical composition, secondary hardening, phase parameters, form factor, modification degree.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-887-893

REFERENCES

- 1. Petrochenko E.V. Osobennosti kristallizatsii, formirovaniya struktury i svoistv iznosostoikikh i zharostoikikh chugunov v razlichnykh usloviyakh okhlazhdeniya: dis. ... doktora tekhn. nauk [Features of crystallization, formation of structure and properties of wear-resistant and heat-resistant irons in various cooling conditions: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Magnitogorsk: 2012, 310 p. (In Russ.).
- Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S., Akhmetova A.A. Influence of boron on the structure and properties of heat-resistant cast irons. In: *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki, tekhniki i obrazovaniya: materialy 72-i mezhreg. nauch.-tekhn. konf.* [Actual Problems of Modern Science, Technology and Education: Materials of the 72nd Interreg. Sci.-Tech. Conf.]. Kolokol'tsev V.M. ed. Vol. 1. Magnitogorsk: Izd-vo MGTU im. G.I. Nosova, 2014, pp. 101–105. (In Russ.).
- Kolokol'tsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S., Akhmetova A.A. Quantitative characteristics of the dendritic structure of wear-resistant white cast irons. In: *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki, tekhniki i obrazovaniya: materialy 74-i mezhreg. nauch.-tekhn. konf.* [Actual Problems of Modern Science, Technology and Education: Materials of the 72nd Interreg. Sci.-Tech. Conf.]. Kolokol'tsev V.M. ed. Vol. 1. Magnitogorsk, Izd-vo MGTU im. G.I. Nosova, 2016, pp. 140–144. (In Russ.).
- 4. Molochkova O.S. *Vybor sostava i issledovanie struktury, svoistv zharoiznosostoikikh kompleksno-legirovannykh belykh chugunov: dis... kand. tekh. nauk* [Choice of composition and study of the structure, properties of heat-resistant complex-alloyed white irons: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Magnitogorsk, 2012. (In Russ.).
- Tasgin Yahya, Kaplan Mehmet, Yaz Mehmet. Investigation of effects of boron additives and heat treatment on carbides and phase transition of highly alloyed duplex cast iron. *Materials and Design*. 2009, vol. 30, pp. 3174–3179.
- Hufenbach J., Kunze K., Giebeler L., Gemming T., Wendrock H., Baldauf C., Kühn U., Hufenbach W., Eckert J. The effect of boron on microstructure and mechanical properties of high-strength cast FeCrVC. *Materials Science & Engineering A*. 2013, vol. 586, pp. 267–275.
- Xiang Chen, Yanxiang Li. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. *Materials Science and Engineering A*. 2010, vol. 528, pp. 770–775.
- Peng Yun-Cheng, Jin Hui-Jin, Liu Jin-Hai, Li Guo-Lu. Effect of boron on the microstructure and mechanical properties of carbidic austempered ductile iron. *Materials Science and Engineering A*. 2011, vol. 529, pp. 321–325.
- **9.** Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of complex V, Cu, Ti and B alloying on structural and phase state,

mechanical properties and wear resistance of white cast iron. *CIS Iron and Steel Review*. 2016, vol. 1, pp. 23–15.

- Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of boron modification and cooling conditions during solidification on structural and phase state of heat- and wear-resistant white cast iron. *CIS Iron and Steel Review*. 2018, vol. 15, pp. 11–15.
- Correa R., Bedolla-Jacuinde A., Mejía I., Cardoso E., Hernández B. Effect of boron on microstructure of directionally solidified high chromium white irons. *International Journal of Cast Metals Research*. 2011, vol. 24, no. 1, pp. 37–44.
- Correa R., Bedolla-Jacuinde A., Zuno-Silva J., Cardoso E., Mejía I. Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified highchromium white irons. *Wear*. 2009, vol. 267, no. 1-4, pp. 495–504.
- **13.** Petrovic S.T., Markovic S., Pavlovic Z.A. The effect of boron on the stereological characteristics of the structural phases present in the structure of the 13% Cr white iron. *Journal of Materials Science*. 2003, vol. 38, no. 15, pp. 3263–3268.
- Villanueva-Perez O.E., Mejía I., García-García V., Bedolla-Jacuinde A. Metallographic, structural and mechanical characterization of a low density Fe–Mn–Al–C steel microalloyed with Ti/B in as-cast and homogenized conditions. *MRS Advances*. 2018, vol. 3, no. 64, pp. 3971–3978.
- Gromczyk M., Kondracki M., Studnicki A., Szajnar J. Stereological analysis of carbides in hypoeutectic chromium cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 2015, vol. 15, no. 2, pp. 17–22.
- Gushchin N.S., Kulikov V.I., Nuraliev F.A., Takhirov A.A. Wearresistant chrome-alloyed cast irons with special properties. *Liteinoe* proizvodstvo. 2015, no. 4, pp. 7–11. (In Russ.).
- 17. Aleksandrov M.V. Structure formation and abrasive wear resistance of cast composite material system alloyed white cast iron-TiC. *Li*-*teishchik Rossii.* 2015, no. 2, pp. 29-34. (In Russ.).
- Bedolla-Jacuinde A., Correa R., Quezada J.G., Maldonado C. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16 % chromium white iron. *Materials Science and Engineering A*. 2005, vol. 398, pp. 297–308.
- Zhi X., Xing J., Fu H., Xiao B. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. *Materials Letters*. 2008, vol. 62, no. 6-7, pp. 857–860.
- **20.** Satoh T., Liu H.-N., Sakamoto M., Kawakami Y. High temperature properties of a high-chromium cast iron and its composites fabricated via powder metallurgy process. *Journal of Materials Science*. 2005, vol. 40, no. 12, pp. 3283-3286.
- Sain P.K., Sharma C.P., Bhargava A.K. Microstructure aspects of a newly developed, low cost, corrosion-resistant white cast iron. *Journal Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013, vol. 44F, pp. 1665–1671.
- **22.** Yoganandh J., Natarjan S., Kumaresh Babu S.P. Erosive wear behavior of nickel-based high alloy white cast iron under mining conditions using orthogonal array. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013, vol. 22 (9), pp. 2534–2540.
- Bedolla-Jacuinde A., Arias L., Hernández B. Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron. *Journal* of Materials Engineering and Performance. 2003, vol. 12, no. 4, pp. 371–382.
- Janus A. Effect of chemical composition on number of eutectic colonies in Ni–Mn–Cu cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. 2013, vol. 13, no. 1, pp. 51–56.

Information about the authors:

V.M. Kolokol'tsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, President E.V. Petrochenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgical Technology and Foundry Processes O.S. Molochkova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Metallurgical Technology and Foundry Processes (opetrochenko@mail.ru)

> Received August 4, 2018 Revised September 12, 2019 Accepted September 25, 2019
ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 11. С. 894 – 906. © 2019. Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Блинов В.М., Мурадян С.О., Костина В.С.

УДК 669.018.8:539.2

ХЛАДОСТОЙКОСТЬ НОВОЙ ЛИТЕЙНОЙ Cr-Mn-Ni-Mo-N СТАЛИ С 0,5 % N. ЧАСТЬ 1

Костина М.В., д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией физикохимии

и механики металлических материалов (mvk@imet.ac.ru)

Поломошнов П.Ю., младший научный сотрудник лаборатории физикохимии

и механики металлических материалов

Блинов В.М., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории

конструкционных сталей и сплавов

Мурадян С.О., к.т.н., научный сотрудник лаборатории физикохимии и механики

металлических материалов

Костина В.С., младший научный сотрудник лаборатории физикохимии

и механики металлических материалов

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

Аннотация. Исследована хладостойкость лабораторного металла новой азотсодержащей литейной стали аустенитного класса (21-22)Сг-- 15Mn - 8Ni - 1,5Mo - V (марка 05Х21АГ15Н8МФЛ) с содержанием азота 0,5 % и пределом текучести ~400 МПа. Для нее построена температурная зависимость ударной вязкости в интервале +20 ... -160 °C и показано, что сталь характеризуется широким интервалом температур вязко-хрупкого перехода с $T_{\rm DBT}$ = -75 °C, при которой KCV = 120 ± 10 Дж/см². Материал сравнения – промышленная центробежнолитая 18Cr – 10Ni сталь (марка 12X18H10-ЦЛ) такой уровень КСV имеет при +20 °С. Она не склонна к вязко-хрупкому переходу, ее ударная вязкость снижается более полого и при температурах более низких, чем -80 °C, ее уровень КСV оказывается выше, чем у азотистой стали. Однако во всем интервале климатических температур азотистая литая сталь с 0,5 % N превосходит ее по ударной вязкости. Изученные стали имеют в литой структуре остаточный δ-феррит в количестве до ~10 % в Cr-Ni промышленной стали и меньшее количество в лабораторной азотистой, который обогащен хромом до 26 и 34 % (по массе) соответственно и содержит ~14 % Mn в азотистой стали. Его присутствие не влияет на характер изломов при климатических температурах, однако б-феррит азотистой стали при -160 °С находится за порогом хладноломкости, поэтому ее излом, полученный при этой температуре, содержит многочисленные трещины в кристаллах б-феррита. Определенная критериальным методом критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не рекомендуется к использованию, T_v ≈ -110 °C. Ей соответствует уровень KCV = 68 - 83 Дж/см², более высокий, чем уровень KCV при +20 °C, допускаемый стандартом РФ на отливки из сталей аустенитного класса (до 59 Дж/см²). На основании сопоставления литературных и собственных данных сделан вывод, что у экономно легированных никелем (до 4 %) коррозионностойких сталей обеспечение высокой хладостойкости и, одновременно, высокой прочности за счет легирования 0.5 - 0.6 % азота невозможно.

Ключевые слова: азот, литая сталь, температура, хладостойкость, ударная вязкость, фрактография, вязко-хрупкий переход, хрупкость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

Введение

Освоение ресурсов арктического региона невозможно без использования современных хладо- и коррозионностойких материалов, обеспечивающих надежную эксплуатацию ответственных деталей машин и элементов корпусных конструкций. Традиционные Cr-Niаустенитные стали (AC) с ГЦК решеткой не склонны к хладноломкости, их ударная вязкость монотонно снижается по мере снижения температуры, они широко применяются как хладостойкие и криогенные материалы [1 – 5]. Бо́льшую прочность имеют Cr-Mn AC, в которых никель, как стабилизатор аустенита, заменен марганцем и азотом. Последний обеспечивает значительное твердорастворное упрочнение [6 – 12]. Однако марганец и хром, уменьшая металлическую компоненту межатомной связи в AC, не способствуют обеспечению приемлемого уровня их вязкости разрушения [13]. Такие AC с высоким содержанием азота – исключение из правила монотонного снижения пластичности и вязкости при снижении температуры сталей с ГЦК решеткой. Их особенность – вязко-хрупкий переход, ранее известный только для ферритных сталей [3 – 5, 8, 13, 14]. С ростом содержания в них азота при пониженных температурах их ударная вязкость падает, температура вязко-хрупкого перехода ($T_{\rm BXII}$, Ductile-Brittle Transition Temperature, $T_{\rm DBT}$) повышается [4, 15]. По данным [16], если сталь не должна быть хрупкой при ~ –100 °C, содержание азота в ней не должно превышать 0,62 %. Высокой прочностью и хорошей хладостойкостью

обладают, в том числе, деформируемые Cr-Ni-Mn AC с содержанием азота до ~0,5 % [17 – 20].

Детали сложной формы (например, корпуса вентилей) изготавливаются методом литья. Ю.П. Солнцев отмечал: «...имеется много сталей, обладающих высокой хладостойкостью, но нетехнологичных в литье и применяемых только в деформированном виде» [1]. По итогам его анализа максимальную трещиностойкость и хладостойкость имеют литейные стали с $\sigma_{0,2} = 300 - 800$ МПа при +20 °C, ввиду рационального сочетания прочности и пластичности, а стали с меньшим пределом текучести не могут использоваться как хладостойкие из-за низкого уровня прочности [1].

В мировой практике для литых корпусов арматуры для температур эксплуатации от повышенных до криогенных используют литейные Cr-Ni (Cr-Ni-Mo) стали CF3M (316LSS - (17 - 19)Cr - (9 - 13)Ni - 2Mo) или CF3 (304LSS - 19Cr - 9Ni) с пределом текучести ~200 МПа. Они легированы дорогостоящим никелем в высоких концентрациях во избежание образования мартенсита охлаждения и для повышения хладостойкости. Никель, будучи донором свободных электронов в сплавах на основе железа, повышает ударную вязкость, особенно при низких температурах [13]. Исследования композиций (5-13)Cr - (20-28)Mn - (0-6)Ni -- (0 - 1,5)V - (0 - 0,2)N показали [21], что хорошим сочетанием характеристик прочности, пластичности, вязкости, коррозионной стойкости обладает хладостойкая сталь 13Cr – 28Mn – 1Ni с 0,7 С, 0,1 – 0,2 % V, 0,2-0,3 % N. При 20 °С она имеет предел текучести 300 МПа и KCV = $140 \, \text{Дж/см}^2$, при $-196 \,^{\circ}\text{C}$ KCV = 90 Дж/см². Высокая ударная вязкость литейной стали с 8Cr - 28Mn - N обусловлена композитной структурой, образующейся из переплетенных прочных дендритных осей и пластичных межосных участков [22]. Важно, что азот не только повышает прочность, но, как и марганец, повышает жидкотекучесть сталей, делая их более технологичными, чем литейные Cr-Ni стали [1].

Можно полагать, что для обеспечения хладостойкости литейной аустенитной стали желательно, чтобы она имела при +20 °С предел текучести \geq 300 МПа. Сочетание прочности и хладостойкости литейной стали можно рассчитывать получить у Cr-Mn-Ni-Mo-V-N композиции, в которой пределы легирования азотом лимитированы концентрацией, необходимой для обеспечения значимого твердорастворного упрочнения и концентрацией, превышение которой приведет к повышению T_{DBT} при пониженных температурах. Такой сталью может являться литейная сталь аустенитного класса (21 – 22)Cr – 15Mn – 8Ni – 1,5 Mo – V (марка 05X21АГ15Н8МФЛ) с 0,5 %N [23 – 25, 26].

С учетом изложенного, в работе была поставлена цель – изучить механические свойства и структурнофазовое состояние стали 05Х21АГ15Н8МФЛ с 0,5 % N при пониженных температурах для оценки перспектив ее применения в качестве хладостойкого литейного материала. В первой части работы были поставлены задачи оценки ударной вязкости данной стали при температурах до –160 °С, фрактографического анализа изломов, выявления ее $T_{\rm DBT}$ и нижней температурной границы ее применения.

Материал и методика исследования

Исследования стали 05Х21АГ15Н8МФЛ проводили на металле лабораторной отливки (плита толщиной 40 мм), отожженном при 1100 °С и затем охлажденном в воде. В качестве материала сравнения исследовали центробежно-литую сталь 12Х18Н10-ЦЛ промышленной выплавки с более высоким содержанием никеля, не упрочненную азотом, в состоянии поставки (образцы вырезали электроискровым способом из фрагмента центробежно-литой трубы). Химический состав исследованных сталей представлен в табл. 1.

Испытания на ударный изгиб при температурах от +20 до -160 °C использовали в качестве основного способа оценки хладостойкости. Их проводили по ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 11150-84 на образцах с надрезом по Шарпи на установке Amsler RKP 450 Zwick/Roell. Образцы выдерживали в смеси жидкого азота и спирта не менее 15 мин при температуре на 2 – 6 °C ниже заданной, затем вынимали из ванны, устанавливали на копер и немедленно испытывали.

Микроструктуру шлифов для определения количества остаточного дельта-феррита и его морфологии выявляли как химическим травлением (реактивом состава 50 мл HCl, 2 г CuSO₄, 50 мл C₂H₅OH, 50 мл H₂O травят в течение ~20 с нагретый до 60 – 70 °C образец), так и электролитическим, в 50 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Подсчет содержания дельта-феррита проводили по методике ASTEM E 1245 на панорамных

Таблица 1

Химический состав сталей 05Х21АГ15Н8МФЛ и 12Х18Н10-ЦЛ, % (по массе), Fe – основа

Table 1. Chemical composition of steels 05Kh21AG15N8MFL and 12Kh18N10-CC (centrifugal casting) (wt.%, Fe – base)

Сталь (марка)	С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	V	S	Р	Ν
05Х21АГ15Н8МФЛ	0,04	14,4	0,24	22,00	7,6	1,12	0,22	0,010	0,011	0,47
12X18Н10-ЦЛ	0,12	0,56	0,45	18,10	9,8	_	_	0,008	0,050	0,01

изображениях площадью 3 мм², полученных на оптическом микроскопе Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенном анализатором изображений ThixometPro [27, 28]. Содержание феррита в аустените оценивали магнитометрическим методом (ферритометр МВП-2М). Также в работе использовали световой микроскоп Olympus GX51 и сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II SBU с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300.

Для оценки склонности стали к хрупкому разрушению по соотношению вязкой и хрупкой составляющих в изломе ударных образцов при снижении температуры испытания были опробованы методики, описанные в работах [29, 30]. Фрактографический анализ изломов ударных образцов проводили на микроскопе Tescan Vega II SBU.

При определении T_{DBT} использовали метод регрессионного анализа четырехпараметрической гиперболической тангенциальной функции *S*-образной кривой «энергия удара по Шарпи – температура испытаний», выявляя точку перегиба на кривой (середину интервала ВХП) в качестве T_{DBT} [31 – 33]:

$$E(T) = A + B \tanh\left(\frac{T - D}{C}\right)$$

где А – вертикальное положение точки перегиба; В – вертикальное расстояние между точкой А и верхним и нижним уровнями поглощенной энергии удара; С- половина ширины области вязко-хрупкого перехода; *D* – горизонтальное положение точки перегиба. Ключевые параметры кривой перехода могут быть определены с использованием этих параметров: значение A + B определяется как энергия верхнего уровня (ЭВУ), а A - B определяется как энергия нижнего уровня (ЭНУ). Параметр D становится температурой DBT, которая является средней температурой в области температурного перехода. При практическом анализе два параметра, ЭНУ и ЭВУ, могут быть определены путем построения графиков измеренных данных по поглощенной энергии, и, следовательно, значение Т_{DBT} используется в качестве параметра итерации [31].

Для практики важна оценка критической температуры хрупкости T_{κ} , понимаемой как температура, при которой значение ударной вязкости становится ниже допускаемого значения и возможно разрушение конструкции или детали. Критическая температура хрупкости может не совпадать с температурой вязко-хрупкого перехода. Например, в работе [34] сталь 20Cr – 10Mn – 3Ni – Mo, V с 0,53 % N (05X20Г10НЗАМФ) с широким интервалом ВХП в состоянии после закалки от 1100 °C и в работе [35] стали 18Cr – 10Mn – 0,35N, содержащие 0 – 2 % Ni и 0 – 2 % Cu, имели при T_{DBT} приемлемый для практики уровень ударной вязкости (125 – 175 Дж/см²). Критерием хладостойкости для аустенитных Cr–Ni сталей считается температура, при которой уровень

ударной вязкости составляет не менее 30 Дж/см² (0,3 МДж/м²) [2]. В данной работе использовали критериальный метод [36], применяемый для оценки прочности оборудования и трубопроводов атомных электростанций, теплоцентралей, станций теплоснабжения, станций промышленного теплоснабжения и установок с исследовательскими или опытными реакторами. Согласно этому методу за $T_{\rm k}$ принимают температуру, для которой среднеарифметическое значение ударной вязкости должно быть не ниже значений, указанных в табл. 2, а минимальное значение ударной вязкости не ниже 70 % значений, указанных в данной таблице.

Согласно данной методике, по известному значению предела текучести материала при температуре +20 °C выбирают по табл. 2 соответствующие критериальные значения ударной вязкости (KCV)_I. На графике «ударная вязкость – температура» на оси ординат откладывают значение (KCV)_I и через полученную точку проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой ударной вязкости. Ближайшую от точки пересечения более высокую температуру, при которой проводились испытания, принимали за температуру T_{v} .

Результаты и обсуждение

Приведены микроструктуры продольных шлифов испытанных образцов сталей 05Х21АГ15Н8МФЛ (рис. 1, *a*, *б*, *в*; после отжига) и 12Х18Н10-ЦЛ (рис. 1, *г*; в состоянии поставки) после испытаний на ударный изгиб. Различные образцы металла лабораторной отливки стали 05Х21АГ15Н8МФЛ характеризуются наличием разных по морфологии кристаллов δ-феррита (рис. 1, *а* и *б*, *в*, соответственно). Количество остаточного δ-феррита в стали 05Х21АГ15Н8МФЛ после отжига (от ~1,5 %, рис. 1, *a*, до 6 – 8 %, рис. 1, *б*, *в*) меньше, чем в стали 12Х18Н10-ЦЛ (~10 %, рис. 1, *г*). Эти результаты коррелируют с данными магнитометрического метода, согласно которому содержание остаточного δ-феррита в стали 12Х18Н10-ЦЛ составляет 4,4 % против 2,6 % в стали 05Х21АГ15Н8МФЛ.

Таблица 2

Критериальные значения ударной вязкос	ТИ
при температуре <i>T</i> _к , °С [36]	

Table 2. Criteria values of impact toughness at temperature T_{ν} , °C [36]

Предел текучести при температуре 20 °C, <i>R</i> _{p0,2} , МПа (кгс/мм ²)	Ударная вязкость (КСV ₁), Дж/см ² (кгс [.] м/см ²)
До 304 (31) включительно	29 (3,0)
304 (31) – 402 (41) включительно	39 (4,0)
402 (41) – 549 (56) включительно	49 (5,0)
549 (56) - 687 (70) включительно	59 (6,0)



Рис.1. Микроструктура продольных шлифов ударных образцов сталей 05Х21АГ15Н8МФЛ (*a*, *б*, *в*) и 12Х18Н10-ЦЛ (*г*) после испытаний при +20 °С (*a*, *г*), −40 и −160 °С (*б*, *в*)

Fig.1. Microstructure of longitudinal sections of impact samples of steels 05Kh21AG15N8MFL (a, δ, ϵ) and 12Kh18N10-CC (z) after testing at +20 °C (a, z), -40 and -160 °C (δ, ϵ)

(

Разница в морфологии и количестве δ-феррита в этих сталях вызвана как химической неоднородностью металла лабораторной плавки 05Х21АГ15Н8МФЛ, так и разной глубиной ферритного превращения [37]. В стали 05Х21АГ15Н8МФЛ глубина ферритного превращения ниже, а интервал аустенитизации шире, чем в стали 12Х18Н10-ЦД [37]. Поэтому при прочих равных условиях в высокоазотистой стали после отжига δ-феррита меньше.

На рис. 2 приведены полученные для обеих сталей кривые изменения ударной вязкости при охлаждении. Ударная вязкость стали 05Х21АГ15Н8МФЛ плавно снижается в широком интервале температур по мере снижения температуры испытаний (рис. 2).

Методом регрессионного анализа эта зависимость была аппроксимирована гиперболической тангенци-



Рис. 2. Температурная зависимость ударной вязкости сталей 05Х21АГ15Н8МФЛ (◆) и 12Х18Н10Т-ЦЛ (●)

альной кривой, для нее была определена T_{DBT} , равная –75 °C. Оценка T_{DBT} по известным из литературы эмпирическим формулам (1) и (2) дала сильно заниженные значения –162 °C (1) и –128 °C (2):

$$T_{\text{DBT}}(\text{K}) = 300[\text{N}] - 30$$

или $T_{\text{DBT}}(^{\circ}\text{C}) = 300[\text{N}] - 303); [8]$ (1)

$$T_{\rm DBT}(\rm K) = 300[\rm N] + 100[\rm C].$$
 [38] (2)

Для выбора критериальных значений ударной вязкости и определения $T_{\rm k}$ по табл. 2 согласно [36], необходима оценка предела текучести стали при 20 °С. Используя результаты проведенных ранее экспериментов, где на металле двух плавок стали 05Х21АГ15Н8МФЛ с содержанием азота 0,47 % и хрома 21 – 22 % были испытаны на растяжение 49 образцов после отжигов при 1100 – 1200 °С в течение 1 – 8 ч [26], построена гистограмма разброса значений предела текучести стали 05Х21АГ15Н8МФЛ (рис. 3). Ее соотнесение с условиями табл. 2 показало, что половина результатов требует выбора KCV_I = 39 Дж/см², а другая – выбора более высокого критериального уровня KCV_I = 49 Дж/см². На рис. 2 отмечен выбранный таким образом интервал критических значений ударной вязкости 39 – 49 Дж/см².

Согласно [36], за температуру T_1 следует принимать ближайшую от точки пересечения с линией ударной вязкости более высокую температуру, при которой проводились испытания, и при выполнении ряда экспериментальных процедур данной методики $T_1 = T_{\kappa}$. В работе не было возможности выполнить испытания в полном объеме методики [36]. Для данного количества испытаний анализ полученных результатов, включая фрактографию (см. ниже), позволяет утверждать, что для стали 05Х21АГ15Н8МФЛ критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не

Fig. 2. Temperature dependence of impact toughness of steels 05Kh21AG15N8MFL (♠) and 12Kh18N10-CC (●)



Рис. 3. Значения предела текучести стали 05Х21АГ15Н8МФЛ с содержанием 21 – 22 % Сг и 0,47 % N при 20 °С и выбор критериального значения ударной вязкости КСV_I (частота значений *N* – количество образцов с пределом текучести, относящимся к одному из интервалов значений на оси абсцисс)

Fig. 3. Values of yield strength of steel 05Kh21AG15N8MFL with 21 – 22 % of Cr and 0.47 % of N at 20 °C and choice of the criterion value of impact strength KCV_I. *N*, frequency of values – the number of samples with a yield strength related to one of the intervals of values on the abscissa axis

рекомендуется к использованию, $T_{\rm k} \approx -110$ °C (рис. 2). За критическую температуру хрупкости рекомендуется принимать «такую температуру, при которой ударная вязкость в два раза ниже, чем при комнатной» [39]. Фактически же, для стали 05Х21АГ15Н8МФЛ вдвое более низкий, чем при 20 °C, уровень ударной вязкости, это KCV = 120 ± 10 Дж/см², отвечающий температуре вязко-хрупкого перехода. Безусловно, такой уровень вязкости никак нельзя назвать критическим. Во многих научных публикациях $T_{\rm DBT}$ обозначают именно как $T_{\rm k}$, однако для имеющей широкий интервал вязко-хрупкого перехода стали 05Х21АГ15Н8МФЛ, $T_{\rm DBT}$ не совпадает с $T_{\rm k}$.

Материал сравнения, сталь 12Х18Н10-ЦЛ, ведет себя как не склонный к хладноломкости ГЦК-металл. В интервале от +20 до -110 °C ее уровень ударной вязкости снижается незначительно, от 140 до ~110 КДж/см². В интервале климатических температур и вплоть до температуры ВХП азотосодержащей стали (-75 °C) она имеет более низкую ударную вязкость, чем сталь 05Х21АГ15Н8МФЛ.

Оценить по методикам [29, 30] изменение процента вязкой составляющей в изломе при понижении температуры испытания не удалось: подлежащая замеру трапециевидная зона хрупкого разрушения в центральной части изломов отсутствует. Это закономерно, так как изученные стали принадлежат к совершенно иному – аустенитному классу и находятся также в ином – литом состоянии.

Ниже приводятся результаты фрактографического анализа. Практически все участки излома азотосодержащей стали 05Х21АГ15Н8МФЛ при +20 °С имеют такой же чашечный характер, с глубокими, энергоемкими ямками, как показано на рис. 4, *а*. В изломе стали 12X18H10T-ЦЛ достаточно часто встречаются участки, где наряду с ямками находятся и фасетки микроскола, и ступеньки, и раскрывшиеся глубокие микротрещины (рис. 4, δ). Это является объективным отражением того факта, что при +20 °C ударная вязкость стали 12X18H10T-ЦЛ в два раза ниже ударной вязкости стали 05X21AГ15H8M2ФЛ. В центральных зонах излома азотистой стали при +20 и при -70 °C имеются участки сдвигового разрушения с ямками, вершины которых направлены навстречу развивающейся трещине.

При температуре минус 70 °С, близкой к T_{DBT} стали 05Х21АГ15Н8МФЛ, изломы этой стали сохраняют вязкий характер, наблюдается их значительная утягивающая деформация по сравнению с изломом Cr–Ni стали (рис. 4, *в*, *г*, соответственно). Однако, по сравнению с температурой +20 °С, ямки существенно более плоские, менее энергоемкие, с огранкой. Характерно наличие перехода таких зон в области квазискола (рис. 4, *d*).

В изломе Cr–Ni стали после испытаний при -70 °C помимо ямочных участков с более крупными, чем у азотистой стали, и также неглубокими ямками, в большом количестве встречаются крупные плоские микрофасетки квазискола (рис. 4, *e*), что соответствует более низкой ударной вязкости этой стали при данной температуре.

С понижением температуры испытаний до –110 °C у стали 05Х21АГ15Н8МФЛ усиливается смешанный вязко-хрупкий тип разрушения со значительным количеством ямок с включениями, фасеток, а также вязких гребней отрыва, ручьев и язычков. В изломах азотистой стали и при +20 и при –70 °C не прослеживается влияния литой структуры стали, наличие в структуре δ-феррита не приводит к зарождению трещин.

Излом образца стали 05Х22АГ15Н8МФЛ после испытаний при -160 °С свидетельствует о распространении трещин по элементам литой структуры (рис. 5). Аустенит стали 05Х21АГ15Н8МФЛ при -160 °С достаточно хрупкий: видны как внутризеренные, так и межзеренные фасетки квазискола и скола, в том числе по кристаллографическим плоскостями (рис. 5, δ), ручьистые узоры, ступеньки, хотя встречаются и ямки отрыва (рис. 5, в, е). Сопоставление излома стали 05Х21АГ15Н8МФЛ (рис. 5, a, c) с морфологическими особенностями литой структуры на шлифе (рис. 5, д) позволило предположить, что многочисленные трещины (рис. 5, a, c, e) образуются в разветвленных кристаллах б-феррита. Поскольку известно, что феррит в аустенитных сталях обогащен элементами ферритообразователями (Cr, Mo) и обеднен элементами аустенитообразователями (Ni, Mn, C, N), проведено определение химического состава металла рядом с раскрывшейся трещиной на рис. 5, е (участок «б», спектр 1) и на участке металла с фасеткой скола (участок «у», спектр 2). Всего в выделенных на рис. 5, е участках, соответствующих, предположительно, этим



Рис. 4. Изломы сталей 05Х22АГ15Н8М2ФЛ (левая колонка, a, s, d) и 12Х18Н10Т-ЦЛ (правая колонка, δ, c, e): a, δ – центральная часть изломов, полученных при $t_{\text{исп}} = +20$ °C; s - e изломы после испытаний при $t_{\text{исп}} = -70$ °C (e, c – общий вид; ∂, e – центральная часть изломов)

Fig. 4. Fractures of steels 05Kh21AG15N8MFL (left column, *a*, *e*, *d*) and 12Kh18N10-CC (right column, *b*, *c*, *e*): *a*, b – central part of the fractures obtained at $T_{\text{test}} = +20 \text{ °C}$; e - e – fracture after testing at $T_{\text{test}} = -70 \text{ °C}$ (*e*, *c* – general view; d, *e* – central part of the fractures)

фазам, было сделано по четыре определения содержания хрома, никеля и марганца в каждом из них, всякий раз с его поворотом на 90° в плоскости съемки. Результаты этого энергодисперсионного анализа приведены в табл. 3 в сопоставлении с результатами анализов содержания элементов в аустените и феррите сталей 05X(21-22)АГ15Н8МФЛ [26] и 12X18Н10Т-ЦЛ, сделанных тем же методом при исследовании шлифов.

Полученные концентрации элементов в феррите и аустените соответствуют результатам, полученным в работе [26] (см. табл. 3) и подтверждают предположение о том, что при ударном воздействии при –160 °С

видимые многочисленные трещины в изломе стали $05X22A\Gamma 15H8M\Phi Л$ образуются в δ -феррите, содержащем ~32 % Cr – 14 % Mn – 3 % Ni.

Осуждение результатов

Наблюдаемое при –160 °С преимущественно хрупкое внутризеренное разрушение аустенита стали 05Х21АГ15Н8МФЛ происходит, как отмечалось выше, в том числе по кристаллографическим плоскостям, однако ярко выраженной картины его разрушения из-за микротрещин, образованных на пересечении дефор-



Рис. 5. Влияние литой структуры и δ-феррита на разрушение стали 05Х21АГ15Н8МФЛ при –160 °C: дендритная структура в изломе (*a*, *в*); элементы квазивязкого разрушения (*б*, *в*, *е*); сопоставление элементов структуры в изломе и на шлифе (*c*, *d*); типичная трещина в изломе (*e*)

Fig. 5. Effect of cast structure and δ -ferrite on destruction of 05Kh21AG15N8MFL steel at -160 °C: dendritic structure in fracture (*a*, *e*); elements of quasi-viscous destruction (δ , *e*, *e*); comparison of structural elements in the fracture and on the thin section (*c*, ∂); typical crack in the fracture (*e*)

Таблица З

Среднее содержание основных металлических легирующих элементов в аустените и феррите отожженных сталей 05Х(21-22)АГ15Н8МФЛ и стали 12Х18Н10Т-ЦЛ, % (по массе)

Table 3. Average content of the main metal alloying elements in	n austenite and ferrite
of the annealed steels 05Kh(21-22)AG15N8MFL and 12Kh	18N10-CC (wt.%)

	-				
Фаза	Сталь, источник	Cr	Mn	Ni	Mo
Аустенит (ү)	05Х22АГ15Н8МФЛ, данная работа	$20{,}97 \pm 1{,}10$	$17,\!06\pm0,\!81$	$7{,}53 \pm 0{,}73$	Не определено
	05Х21АГ15Н8МФЛ [26] ¹	$21,87 \pm 0,21$	$16{,}6\pm0{,}52$	$8{,}01\pm0{,}20$	$0,\!94\pm0,\!06$
	12X18Н10Т-ЦЛ ²	$18,62 \pm 0,73$	—	$9{,}22\pm0{,}52$	_
Феррит (б)	05Х22АГ15Н8МФЛ, данная работа	$31,71 \pm 1,90$	$14{,}72\pm0{,}06$	$2{,}76\pm0{,}85$	Не определено
	05Х21АГ15Н8МФЛ [26] ¹	$26,03 \pm 0,77$	$13{,}9\pm0{,}13$	$5{,}02\pm0{,}49$	$1,\!97\pm0,\!18$
	12X18Н10Т-ЦЛ ³	$26,46 \pm 1.01$	—	$4,\!14\pm0,\!65$	_

¹ Среднее по данным шести спектральных анализов для каждой из фаз.

² Среднее по данным пяти спектральных анализов.

³ Среднее по данным семи спектральных анализов.

мационных структур в разных плоскостях {111}, как наблюдали в изломе стали 18Cr – 18Mn – 0,7N [40], не выявлено.

Если аустенит литой азотистой стали указанного в табл. 3 состава сохранил при -160 °С некоторую вязкость (судя по наличию в изломе участков вязкого ямочного разрушения, см. рис. 5, e), то феррит азотистой стали повел себя при -160 °С как материал с низким запасом прочности и вязкости. Сопоставляя свойства феррита в обеих изученных в данной работе сталях, следует отметить, что в стали 12Х18Н10Т-ЦЛ феррит указанного в табл. 3 состава не является хрупким (см. рис. 2). Согласно данным [41], никель слабо влияет на ударную вязкость феррита, тогда как хром, молибден и марганец существенно снижают ее (рис. 6). Соответственно феррит стали 05Х22АГ15Н8МФЛ, содержащий существенно большее количество хрома и значительное количество марганца, в котором присутствует молибден [26], должен быть более хрупким, чем феррит стали 12Х18Н10Т-ЦЛ. При -160 °С он находится за порогом хладноломкости.

Для азотистого аустенита не имеется подобных зависимостей влияния легирующих элементов на его ударную вязкость. На рис. 7 приведены результаты исследований хладостойкости деформируемых аустенитных сталей нескольких, наиболее распространенных вариантов систем легирования, в том числе в сравнении с полученной в данной работе температурной зависимостью ударной вязкости для стали 05X21AГ15H8М-ФЛ и ранее полученными данными для деформируемого варианта этой стали [42].

Зависимости 1 и 2 (рис. 7, *a*) получены разными авторами [43, 44] для классической нержавеющей Cr-Ni-Mo стали типа 316, в которую азот введен для



Рис. 6. Влияние содержания легирующих элементов, % (по массе) на ударную вязкость феррита [41]

Fig. 6. Effect of the content of alloying elements (wt. %) on toughness of ferrite [41]

ее упрочнения. Сталь имеет высокую хладостойкость, однако вследствие легирования азотом в такой высокой (неравновесной для этой стали) концентрации она склонна к ВХП. Тот факт, что кривые l и 2 не совпадают, и $T_{\rm DBT}$, определяемые по этим кривым, отличаются по величине, свидетельствует о существенном влиянии на эту характеристику в том числе фактора величины зерна. На рис. 7, a Cr-Mn сталь 3 также содержит 0,5 % N (для нее это равновесная концентрация азота). Эта сталь иллюстрирует идею замены никеля марганцем в Cr-Ni сталях и, как подтверждает сравнение зависимостей 3, l и 2 на данном рисунке, эта замена приводит к снижению $T_{\rm DBT}$, отмеченному многими авторами.

На рис. 7, a Cr-Mn сталь 4 близка по составу к стали 3, но отличается тем, что в нее введены для улучшения коррозионной стойкости 2 % Мо, а добавка 0,66 % азота компенсирует ферритообразующее действие молиблена, а также должна способствовать повышению коррозионной стойкости и прочности. Повышение концентрации азота до 0,66 % привело к заметному снижению T_{DBT} у стали 4 по сравнению со сталями 316LN (1 и 2) и сталью 3 (роль добавки молибдена не ясна). Компромиссными вариантами легирования, по сравнению со сталью 4 являются Cr-Mn-Ni-Mo стали 5 и 6 (рис. 7, а, б соответственно): никель заменен марганцем не полностью, а частично. Такой компромисс, при содержании азота 0,5 % и примерно таком же содержании молиблена, повышает хладостойкость стали 6 и, особенно заметно, у стали 5 по сравнению со сталью 4 в области температур выше T_{DBT} . Зависимость стали 6 в интервале температур ВХП совпадет с таковой для стали 316LN (кривая 2). Зависимости 7 и 8 получены, фактически, для одной и той же стали Cr(21-22) - Mn15 - Ni8 -- Mo(1-2) - N0,5 в литом (7, данное исследование) и деформированном (8) вариантах. Особо высокий уровень хладостойкости, демонстрируемый кривой 8, получен как за счет выбора химического состава стали, так и за счет того, что был использован высокочистый металл после электрошлакового переплава (ЭШП), а образцы были выполнены с U-образным надрезом. Форма надреза, однако, как показали исследования стали Cr20 - Mn10 - Ni3 -- Mo1 - N0,53 [34] и стали Cr(21 - 22) - Mn15 - Ni8 -- Mo(1-2) - N0,5 в литом [24 - 26] и деформированном [42] вариантах практически не оказывает влияния на уровень ударной вязкости этих материалов. Литейный вариант этой стали (7) на рис. 7 демонстрирует, по сравнению со своим деформируемым прототипом, насколько существенно влияют на способность сопротивляться хрупкому разрушению при пониженных температурах структурно-фазовое состояние стали, ее чистота и размер зерна.

Анализ описанных данных показывает, что обеспечение высокой прочности за счет легирования 0,5 – 0,6 % азота (а если речь идет о равновесной концентрации азота, такая сталь будет легирована



Рис. 7. Ударная вязкость (или поглощенная энергия удара) аустенитных сталей (стандартное структурное состояние сталей – обработка на твердый раствор) систем легирования Cr–Ni–Mo–N, Cr–Mn–Mo–N, Cr–Mn–N (*a*) и Cr–Mn–Ni–Mo–N (*б*) с содержанием азота от 0,5 до 0,66 % (по массе) в зависимости от температуры испытания:

I - Сr17 - Ni13 - Мо2 - N0,5 (316LN) [43]; 2 - Сr17 - Ni13 - Мо2 - N0,5 (316LN) [44]; 3 - Сr18 - Мл19 - N0,5 [3];
 4 - Сr18 - Мл16 - Мо2 - N0,66 [43]; 5 - Сr18 - Мл10 - Ni4 - Мо3 - N0,5 [15]; 6 - Сr20 - Мл10 - Ni3 - Мо1 - N0,53 [33];
 7 - Сr21 - Мл15 - Ni8 - Мо1 - N0,47 - литая (данное исследование); 8 - Сr22 - Мл15 - Ni8 - Мо2 - N0,51 - ЭШП, деформируемая, образцы с U-образным надрезом (данные из работы [42] и ранее не опубликованные данные В.М. Блинова, М.В. Костиной)

Fig.7. Impact strength (or absorbed impact energy) of austenitic steels of alloying systems Cr-Ni-Mo-N, Cr-Mn-Mo-N, Cr-Mn-N (a) and Cr-Mn-Ni-Mo-N (δ), with a nitrogen content from 0,5 to 0,66 (wt. %), depending on the test temperature:
1 - Cr17 - Ni13 - Mo2 - N0.5 (316LN) [43]; 2 - Cr17 - Ni13 - Mo2 - N0.5 (316LN) [44]; 3 - Cr18 - Mn19 - N0.5 [3];
4 - Cr18 - Mn16 - Mo2 - N0.66 [43]; 5 - Cr18 - Mn10 - Ni4 - Mo3 - N0.5 [15]; 6 - Cr20 - Mn10 - Ni3 - Mo1 - N0.53 [33];
7 - Cr21 - Mn15 - Ni8 - Mo1 - N0.47 - cast (this study); 8 - Cr22 - Mn15 - Ni8 - Mo2 - N0.51 - ESR, deformable, samples with a U-shaped notch (data from [42] and previously unpublished data by V.M. Blinov, M.V. Kostina)

и марганцем, повышающим растворимость азота) и одновременно высокой хладостойкости у экономно легированной никелем коррозионностойкой стали невозможно. Выбранный авторами баланс легирующих элементов (Cr, Mn, Ni, Mo, N) представляется удачным для получения у изученной литейной стали высокой ударной вязкости при климатических температурах, существенно более высоких, чем та, что характеризует при 20 °С литейные стали аустенитного класса согласно стандарту РФ на стальные отливки [45]. Для них допустимы следующие значения ударной вязкости КСV: для стали 07Х17Н16ТЛ 39 кДж/см², для сталей 12Х18Н9ТЛ, 10Х18Н11БЛ и 12Х18Н12М3ТЛ 59 кДж/см² и для стали 10Х18Н9Л 98 кДж/см².

Выводы

В качестве хладостойкого материала опробована композиция высокопрочной коррозионностойкой литейной аустенитной Cr–Ni–Mn–Mo–V стали 0,5X21AГ15H8МФЛ с содержанием азота 0,5 % и пределом текучести ~400 МПа. Для нее построена температурная зависимость ударной вязкости в интервале +20 ... –160 °C и показано, что сталь характеризуется широким интервалом температур ВХП с $T_{DBT} = -75$ °C, при которой KCV = 120 ± 10 Дж/см² (составляющий 1/2 от среднего уровня KCV₊₂₀ = 240 Дж/см²). текучести стали 05Х22АГ15Н8МФЛ при +20 °С критериальные значения КСV составляют 39 – 49 Дж/см². Определенная критериальным методом критическая температура хрупкости, ниже которой данный материал не рекомендуется к использованию, $T_{\rm k} \approx -110$ °С. При этой температуре сталь имеет уровень КСV = 68 – 83 Дж/см², более высокий, чем уровень КСV при +20 °С, допускаемый стандартом РФ на отливки из сталей 07Х17Н16ТЛ (39 Дж/см²), 12Х18Н9ТЛ, 10Х18Н11БЛ и 12Х18Н12М3ТЛ (59 Дж/см²).

Выбранные на основе интервала значений предела

Материал сравнения – промышленная, центробежнолитая Cr-Ni сталь 12Х18Н10-ЦЛ имеет при +20 °C вдвое более низкий уровень КСV, чем сталь 05Х21АГ15Н8МФЛ. Сталь12Х18Н10-ЦЛ не склонна к ВХП, ее ударная вязкость снижается более полого и при температурах более низких, чем –80 °C, ее уровень КСV оказывается выше, чем у стали 05Х21АГ15Н8МФЛ. Установление того факта, что во всем интервале климатических температур литая сталь 05Х21АГ-15Н8МФЛ с 0,5 % N превосходит по ударной вязкости традиционную Cr-Ni литую сталь, является важным практическим итогом данной работы.

Обе стали имеют в литой структуре остаточный δ -феррит (от 1,5 до 6 – 8 % в лабораторной азотистой и до ~10 % в Cr–Ni промышленной стали), наличие которого не влияет не характер их изломов при климатичес-

ких температурах. Изломы стали 05Х21АГ15Н8МФЛ после испытаний при +20, -70 °С имеют вязкий, ямочный характер (с меньшей глубиной и энергоемкостью ямок при более низкой температуре). Обогащенный хромом до 34 %, содержащий ~14 % Мп δ-феррит азотистой стали является более хрупким, чем δ-феррит в Cr–Ni стали, и находится при -160 °C за порогом хладноломкости. Поэтому ее излом, полученный при этой температуре, содержит многочисленные трещины в кристаллах δ-феррита.

Сопоставление литературных и собственных данных показывает, что у экономно легированной никелем (~3 %) коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали обеспечение высокой хладостойкости и, одновременно, высокой прочности за счет легирования 0,5 – 0,6 % азота невозможно, и выбранный авторами баланс легирующих элементов (Cr, Mn, Ni, Mo, N) представляется удачным для получения у изученной литейной стали высокой ударной вязкости при климатических температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы. СПб.: Химиздат, 2005. – 476 с.
- **2.** Арзамасов Б.Н. Материаловедение: Учебник для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
- Harzenmoser M.A., Reed R.P., Uggowitzer P.J. The influence of nickel and nitrogen on the mechanical properties of high-nitrogen austenitic steels at criogenic temperatures // HNS 90, Aachen (Germany). October 1990. Dusseldorf, 1990. P. 197 – 203.
- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering: R. 2009. Vol. 65. Issues 4 – 6. P. 39 – 104.
- Timmerhaus K.D., Reed Richard Palmer. Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress // Springer. 2007.
- Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels // Mat.-Wiss. und Werkstofftech. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 875 – 880.
- 7. Leffler B. (2013) Stainless Steels and their Properties. Available at URL:http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf.
- Uggowitzer P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 901 – 908.
- Young S. Han, Soon H. Hong. The effects of thermo-mechanical treatments on superplasticity of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0.14N duplex stainless steel // Scripta Materialia. March 1997. Vol. 36. Issue 5. P. 557 – 563.
- Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // Materials Science and Engineering: A.30 March 1996. Vol. 207. No. 2. P. 159 – 169.
- Vijayalakshmi M., Shankar P., Sudha C. Microstructural aspects and thermodynamic stability of nitrogen bearing stainless steel / U. Kamatchi Mudali, Baldev Raj (Eds.) // High nitrogen steels and stainless steels- Manufacturing, properties and applications, Monograph of the Proc. of Int. Conf. on High Nitrogen Steels, ASM International, Materials Park, Ohio, 2004. P. 113 – 132.
- Gavriljuk V.G. Nitrogen in iron and steel // ISIJ International. 1996. Vol. 36. No. 7. P. 738 – 745.
- Valentin G. Gavriljuk, Hans Berns. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Berlin; Heidelberg: New York: Springer – Verlag, 1999. – 379 p.
- Rawers J.C., Doan R.C. Mechanical alloying in reactive and nonreactive gas atmospheres // Metallurgical and Materials Transactions A. 1994. Vol. 25. No. 2. P. 381 – 388.
- 15. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park etc. Correlation of austenite stability and ductile-to-brittle transition behavior of

high-nitrogen 18Cr–10Mn austenitic steels // Materials Science and Engineering: A. September 2011. Vol. 528. No. 24. P. 7257 – 7266.

- Yuan Z., Dai Q., Cheng X. etc. Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 475. No. 1. P. 1202 – 1206.
- Пат. 2205889 РФ. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина и др.; заявл. 06.03.2002; опубл. 06.10.2003.
- 18. Пат. 2303648 РФ. Высокопрочная и высоковязкая немагнитная свариваемая сталь / В.М. Блинов, О.А. Банных, А.А. Ильин и др.; заявл. 21.11.2005. Бюл. изобр. 2007. № 21.
- Пат. 2562734 РФ. Высокопрочная хладостойкая сталь / Н.В. Малахов, В.В. Орлов, С.А. Голосиенко и др.; заявл. 12.05.2014; опубл.10.09. 2015.
- Пат. 2608251 РФ. Хладостойкая аустенитная высокопрочная сталь / Р.О. Кайбышев, А.Н. Беляков, М.В. Однобокова и др.; заявл. 18.11.2015; опубл.17.01. 2017.
- Кривцов Ю.С., Колчин Г.Г., Горобченко С.Л. Возможность использования литой стали для криогенных конструкций // Прочность и разрушение сталей при низких температурах. М.: Металлургия, 1990. С. 215 219.
- 22. Горобченко С.Л., Кривцов Ю.С., Андреев А.К., Солнцев Ю.П. Конкурентоспособность арматурного литья за пределами ударной вязкости или применение нового комплексного метода для подтверждения надежности аустенитных сталей для криогенной арматуры // Трубопроводная арматура и оборудование. 23 декабря, 2013. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.valverus.info/popular/3219-konkurentosposobnostarmaturnogo-litya.html.
- 23. Пат. 2445397 РФ. Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее / О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов и др.; заявл. 23.06.2010; опубл. 20.03. 2012.
- 24. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. и др. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 3. Структура и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr–Mn–Ni–Mo–N стали // Заготовительные производства в машиностроении. 2011. № 9. С. 39 – 45.
- 25. Костина М.В., Мурадян С.О., Хадыев М.С., Корнеев А.А. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr–Mn–Ni–Mo–N стали // Металлы. 2011. № 5. С. 33 – 48.
- 26. Мурадян С.О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом: Дис...канд. техн. наук. – М.: ИМЕТ РАН, 2016.
- 27. Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's // Microstructure. Metallography, Microstructure and Analysis. 2016. Vol. 5. No. 4. P. 294 – 301.
- 28. Казаков А.А., Орыщенко А.С., Фомина О.В. и др. Управление природой δ-феррита в азотсодержащих хромоникельмарганцевых сталях // Вопросы материаловедения. 2017. № 1. С. 7 – 21.
- 29. Пашков Ю.И. О природе порога хладноломкости металлов // Заводская лаборатория. 1988. № 7. С. 87 – 90.
- 30. Методика определения процента вязкой составляющей в изломе ударных образцов (для улучшаемой стали). Приложение 3 к ГОСТ 4543-71.
- 31. Thak Sang Byun, Timothy G. Lach. Mechanical properties of 304L and 316L austenitic stainless steels after thermal aging for 1500 hours // Light Water Reactor Sustainability Program. U.S. Depart of Energy Office of Nuclear Energy. September 2016. Available at URL: https://lwrs.inl.gov/Materials%20Aging%20and%20Degradation/ Mechanical_Properties_of_304L_and_316L_Austenitic_Stainless_ Steels_after_Thermal_Aging_for_1500_Hours.pdf.
- Oldfield W. Curve fitting impact test data: A statistical procedure // ASTM Standardization News. 1975. Vol. 3. No. 11. P. 24 – 29.

- **33.** Yeager K. Nonlinear curve fitting and the Charpy impact test: statistical, mathematical, and physical considerations. Available at URL: https://www.uakron.edu/dotAsset/2116623.pdf
- 34. Ботвина Л.Р., Блинов В.М., Тютин М.Р. и др. Особенности разрушения при ударном нагружении высокоазотистой стали 05Х20Г10НЗАМФ // Металлы. 2012. № 2. С. 83 – 92.
- 35. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park etc. Ductileto-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr-10Mn-0.35N austenitic steels containing Ni and Cu // Materials Science Forum. Vols. 654 – 656. P. 158 – 161.
- 36. ПНАЭ Г-7-002-86 «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Приложение 2. Методы определения механических свойств конструкционных материалов. 5. Методика определения критической температуры хрупкости».
- 37. Казаков А.А., Фомина О.В., Житенев А.И., Мельников П.В. Физико-химические основы управления природой δ-феррита при сварке аустенитно-ферритными материалами // Вопросы материаловедения. 2018. Т. 96. № 4.С. 42 – 52.
- Speidel M.O. Applications and services // High Nitrogen Austenitic Steel and Stainless Steels, Kalpakkam, 2002.
- Вологжанина С.А., Иголкин А.Ф. Хладостойкие материалы. Лабораторные работы: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – 42 с.

- 40. Shiyong Liu, Deyi Liu, Shicheng Liu. Transgranular fracture in low temperature brittle fracture of high nitrogen austenitic steel// Journal of Materials Science. September 2007. Vol. 42. No. 17. P. 7514 – 7519.
- Гуляев А. П. Металловедение: Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
- 42. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. и др. Влияние режимов горячей прокатки и термической обработки на структуру, механические и технологические свойства аустенитной азотосодержащей стали 05Х22АГ15Н8М2Ф-Ш // Металлы. 2006. № 4. С. 33 – 41.
- 43. Songtao Wang, Ke Yang, Yiyin Shan, Laifeng Li. Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels // Materials Science & Engineering A. August 2008. Vol. 490. Issues 1 2. P. 95 104.
- Tomota Y, Xia Y, Inoue K. Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels // Acta Mater. 1998. Vol. 46. No. 5. P. 1577 – 1587.
- 45. ГОСТ 977-88. Отливки стальные. Общие технические условия.

Поступила в редакцию 1 октября 2019 г. После доработки 7 октября 2019 г. Принята к публикации 15 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. No. 11, pp. 894-906.

COLD RESISTANCE OF NEW CASTING Cr-Mn-Ni-Mo-N STEEL WITH 0.5 % OF N. PART. 1

M.V. Kostina, P.Yu. Polomoshnov, V.M. Blinov, S.O. Muradyan, V.S. Kostina

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

Abstract. The authors have studied cold resistance of the laboratory metal of a new austenitic grade of nitrogen-containing casting steel (21 - 22) Cr --15Mn-8Ni-1.5Mo-V (Russian grade 05Kh21AG15N8MFL) with nitrogen content of 0.5 % and yield strength of ~400 MPa. The temperature dependence of impact toughness was constructed in the range +20 ... -160 °C and it was shown that the steel is characterized by a wide temperature range of the viscous-brittle transition with $T_{\text{DBT}} = -75 \text{ °C}$, at which KCV = $120 \pm 10 \text{ J/cm}^2$. Comparison material - industrial, centrifugally cast 18Cr - 10Ni steel (grade 12Kh18N10-CC) has such a KCV level at +20 °C. It is not prone to viscous-brittle transition, its impact strength decreases more gently and at temperatures lower than -80 °C and its KCV level is higher than that of nitrous steel. However, in the entire range of climatic temperatures, nitrous casting steel with 0.5 % of N exceeds its impact strength. The studied steels have residual δ -ferrite in the cast structure in an amount of up to ~10 % in Cr-Ni industrial steel and a smaller amount in laboratory nitrous steel. It is enriched by chromium, up to 26 and 34 wt. % respectively, and contains ~14 % of Mn in nitrogen steel. Presence of Mn does not affect the nature of fractures at climatic temperatures. However, δ -ferrite of nitrous steel at -160 °C is beyond the cold brittle threshold. Therefore, its fracture obtained at this temperature contains numerous cracks in δ -ferrite crystals. The critical fragility temperature below which this material is not recommended for use is $T_{\nu} \approx -110$ °C; it was determined by the criterion method. It corresponds to a level of KCV of 68-83 J/cm², higher than the level of KCU at +20 °C, allowed by the standard of the Russian Federation for castings from austenitic class of steels (up to 59 J/cm²). Based on a comparison of literature and our own data, it was concluded that it is impossible to ensure high cold resistance and, at the same time, high strength, due to alloying of economically alloyed nickel (up to 4 %) corrosion-resistant steels by 0.5 - 0.6 % of N.

Keywords: nitrogen, casting steel, cold resistance, temperature, impact toughness, fractography, ductile-brittle transition, brittleness.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-894-906

REFERENCES

- 1. Solntsev Yu. P. *Khladostoikie stali i splavy* [Cold resistant steels and alloys]. St. Petersburg: Khimizdat, 2005, 476 p. (In Russ.).
- Arzamasov B.N. *Materialovedenie: ucheb. dlya vuzov* [Materials Science: Textbook for universities]. Moscow: Mashinostroenie, 1986, 384 p. (In Russ.).
- Harzenmoser M.A., Reed R.P., Uggowitzer P.J. The influence of nickel and nitrogen on the mechanical properties of high-nitrogen austenitic steels at criogenic temperatures. In: *HNS 90, Aachen* (*Germany*). October 1990. Dusseldorf, 1990, pp. 197–203.
- 4. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R.* 2009, vol. 65, Issues 4-6, pp. 39–104.
- Timmerhaus K.D., Reed Richard Palmer. Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress. Springer 2007.
- 6. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Mat.-Wiss. und Werkstofftech.* 2006, vol. 37, no. 10, pp. 875–880.
- 7. Leffler B. (2013) *Stainless Steels and their Properties*. Available at URL: http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf.
- Uggowitzer P., Magdowski R, Speidel M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 901–908.
- Young S. Han, Soon H. Hong. The effects of thermo-mechanical treatments on superplasticity of Fe–24Cr–7Ni–3Mo–0.14N duplex stainless steel. *Scripta Materialia*. March 1997, vol. 36, no. 5, pp. 557–563.
- Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering: A.* March 1996, vol. 207, no. 2, pp. 159–169.
- Vijayalakshmi M., Shankar P., Sudha C. Microstructural aspects and thermodynamic stability of nitrogen bearing stainless steel. In: U. Kamatchi Mudali, Baldev Raj (Eds.) *High nitrogen steels*

and stainless steels – Manufacturing, properties and applications, Monograph of the Proc. of Int. Conf. on High Nitrogen Steels, ASM International. Materials Park, Ohio, 2004, pp. 113–132.

- Gavriljuk V.G. Nitrogen in iron and steel. *ISLJ International*. 1996, vol. 36, no. 7, pp. 738–745.
- Valentin G. Gavriljuk, Hans Berns. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications.* Berlin; Heidelberg: New York: Springer – Verlag, 1999, 379 p.
- Rawers J.C., Doan R.C. Mechanical alloying in reactive and nonreactive gas atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994, vol. 25, no. 2, pp. 381–388.
- Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park, Chang-Seok Oh, Sung-Joon Kim. Correlation of austenite stability and ductile-tobrittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr-10Mn austenitic steels. *Materials Science and Engineering: A.* September 2011, vol. 528, no. 24, pp. 7257–7266.
- Yuan Z., Dai Q., Cheng X., Chen K., Xu W. Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels. *Materials Science and En*gineering A. 2008, vol. 475, no. 1, pp. 1202–1206.
- 17. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Lyakishev N.P., Rigina L.G., Gorynin I.V., Rybin V.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Yampol'skii V.D., Butskii E.V., Rimkevich V.S., Sidorina T.N. *Vysokoprochnaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya svarivaemaya stal* [High strength non-magnetic corrosion-resistant weldable steel]. Patent RF no. 2205889. Publ. 06.10.2003. (In Russ.).
- 18. Blinov V.M., Bannykh O.A., Il'in A.A., Sokolov O.G., Kostina M.V., Blinov E.V., Rigina L.G., Zvereva T.N. *Vysokoprochnaya i vysokovyazkaya nemagnitnaya svarivaemaya stal*' [High strength and high viscosity non-magnetic weldable steel]. Patent RF no. 2303648. *Byulleten*' *izobretenii*. 2007, no. 21. (In Russ.).
- Malakhov N.V., Orlov V.V., Golosienko S.A., Rybakov S.A., Sheremet N.P., Khlusova E.I., Legostaev Yu.L., Semicheva T.G., Mal'tsev A.B., Tomin A.A., Malyshevskii V.A. *Vysokoprochnaya khladostoikaya stal'* [High strength cold resistant steel]. Patent RF no. 2562734. Publ. 09.10.2015. (In Russ.).
- 20. Kaibyshev R.O., Belyakov A.N., Odnobokova M.V., Tikhonova M.S., Dolzhenko P.D. *Khladostoikaya austenitnaya vysokoprochnaya stal'* [Cold resistant austenitic high strength steel]. Patent RF no. 2608251. Publ. 17.01.2017. (In Russ.).
- **21.** Krivtsov Yu.S., Kolchin G.G., Gorobchenko S.L. Possibility of using cast steel for cryogenic construction. In: *Prochnost' i razrushenie stalei pri nizkikh temperaturakh* [Strength and fracture of steels at low temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1990, pp. 215–219. (In Russ.).
- 22. Gorobchenko S.L., Krivtsov Yu.S., Andreev A.K., Solntsev Yu.P. Competitiveness of reinforcing castings outside impact strength or the use of a new integrated method to confirm the reliability of austenitic steels for cryogenic reinforcement. *Truboprovodnaya armatura i oborudovanie: Electronic resource*. Available at URL: http:// www.valverus.info/popular/3219-konkurentosposobnost-armaturnogo-litya.html (In Russ.).
- Bannykh O.A., Blinov V.M., Blinov E.V., Kostina M.V., Muradyan S.O., Rigina L.G., Solntsev K.A. *Vysokoprochnaya liteinaya nemagnitnaya korrozionno-stoikaya stal'i izdelie, vypolnennoe iz nee* [High-strength foundry non-magnetic corrosion-resistant steel and a product made from it]. Patent RF no. 2445397. Publ. 20.03.2012. (In Russ.).
- 24. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M., Muradyan S.O., Khadyev M.S. Development of a new foundry highly corrosion-resistant and high-strength austenitic steel alloyed with nitrogen. Part 3. Structure and mechanical properties of the new foundry high-nitrogen corrosion-resistant Cr–Mn–Ni–Mo–N steel. Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii. 2011, no. 9, pp. 39–45. (In Russ.).
- Kostina M.V., Muradyan S.O., Khadyev M.S., Korneev A.A. Phase transformations in a corrosion-resistant high-chromium nitrogenbearing steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, vol. 2011, no. 9, pp. 813–825.
- 26. Muradyan S.O. Struktura i svoistva liteinoi korrozionnostoikoi stali, legirovannoi azotom: dis...kand. tekhn. nauk [Structure and

properties of casting stainless steel alloyed with nitrogen: Cand. Sci. Diss.]. Moscow: IMET RAN, 2016. (In Russ.).

- Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of Thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's. *Micro*structure. *Metallography, Microstructure, and Analysis.* 2016, vol. 5, no. 4, pp. 294-301.
- Kazakov A.A., Oryshchenko A.S., Fomina O.V., ZhitenevA.I., Vikhareva T.V. Controlling behavior of δ-ferrite in nitrogen-containing chromium–nickel–manganese steels. *Inorganic Materials: Applied Research.* 2017, vol. 8, no. 6, pp. 817–826.
- Pashkov Yu.I. On the kind of the cold-brittleness threshold of metals. *Zavodskaya laboratoriya*. 1988, no. 7, pp. 87–90.
- **30.** Metodika opredeleniya protsenta vyazkoi sostavlyayushchei v izlome udarnykh obraztsov (dlya uluchshaemoi stali). Prilozhenie 3 k GOST 4543-71 [Method for determining the percentage of viscous component in the fracture of impact samples (for improved steel). Application 3 to GOST 4543-71]. (In Russ.).
- 31. Thak Sang Byun, Timothy G. Lach. Mechanical properties of 304L and 316L austenitic stainless steels after thermal aging for 1500 hours. Light Water Reactor Sustainability Program. U.S. Depart of Energy Office of Nuclear Energy. September 2016. Available at URL: https://lwrs.inl.gov/Materials%20Aging%20and%20Degradation/Mechanical_Properties_of_304L_and_316L_Austenitic_Stainless Steels after Thermal Aging for 1500 Hours.pdf.
- **32.** Oldfield W. Curve fitting impact test data: A statistical procedure. *ASTM Standardization News*. 1975, vol. 3, no. 11, pp. 24–29.
- **33.** Yeager K. Nonlinear curve fitting and the Charpy impact test: statistical, mathematical, and physical considerations. Available at URL: https://www.uakron.edu/dotAsset/2116623.pdf.
- Botvina L.R., Blinov V.M., Tyutin M.R., Bannykh I.O., Blinov E.V. Fracture of high-nitrogen 05Kh20G10N3AMF steel during impact loading. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, vol. 2012, no. 3, pp. 239–247.
- 35. Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park, Chang-Seok Oh, Sung-Joon Kim. Ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr–10Mn–0.35N austenitic steels containing Ni and Cu. *Materials Science Forum*. Vols. 654-656, pp 158–161.
- 36. PNAE G-7-002-86: Normy rascheta na prochnosť oborudovaniya i truboprovodov atomnykh energeticheskikh ustanovok. Prilozhenie 2. Metody opredeleniya mekhanicheskikh svoistv konstruktsionnykh materialov. 5. Metodika opredeleniya kriticheskoi temperatury khrupkosti [PNAE G-7-002-86: Standards for calculating the strength of equipment and pipelines of nuclear power plants. Application 2 Methods for determining the mechanical properties of structural materials. 5. Methodology for determining the critical temperature of fragility]. (In Russ.).
- 37. Kazakov A.A., Fomina O.V., Zhitenev A.I., Mel'nikov P.V. Physico-chemical fundamentals of controlling the nature of δ-ferrite at welding with austenitic-ferritic materials. *Voprosy Materialovedeniya*. 2018, vol. 96, no. 4, pp. 42–52. (In Russ.).
- **38.** Speidel M.O. Applications and services. In: *High Nitrogen Austentic Steel and Stainless Steels*, Kalpakkam, 2002.
- Vologzhanina S.A., Igolkin A.F. Khladostoikie materialy. Laboratornye raboty: Ucheb.-metod. posobie [Cold resistant materials. Lab: Teaching aid]. St. Petersburg: Universitet ITMO, 2015, 42 p. (In Russ.).
- **40.** Shiyong Liu, Deyi Liu, Shicheng Liu. Transgranular fracture in low temperature brittle fracture of high nitrogen austenitic steel. *Journal of Materials Science*. September 2007, vol. 42, no. 17, pp. 7514–7519.
- Gulyaev A.P. *Metallovedenie. Uchebnik dlya vuzov* [Metallurgy. Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 544 p. (In Russ.).
- 42. Bannykh O.A., Blinov V.M., Kostina M.V., Blinov E.V., Kalinin G.Yu. Effect of hot-rolling and heat-treatment conditions on the structure and mechanical and technological properties of nitrogenbearing austenitic steel 05Kh22AG15N8M2F-Sh. *Russian Metallurgy (Metally).* 2006, vol. 2006, no. 4, pp. 306–313.
- **43.** Songtao Wang, Ke Yang, Yiyin Shan, Laifeng Li. Plastic deformation and fracture behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless

steels. *Materials Science & Engineering A*. August 2008, vol. 490, Issues 1–2, pp. 95–104.

- **44.** Tomota Y, Xia Y, Inoue K. Mechanism of low temperature brittle fracture in high nitrogen bearing austenitic steels. *Acta Mater*. 1998, vol. 46, no. 5, pp. 1577–1587.
- **45.** GOST 977-88. Otlivki stal'nye. Obshchie tekhnicheskie usloviya [GOST 977-88. Steel castings. General specifications]. (In Russ.).

Information about the authors:

M.V. Kostina, *Dr. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher, Head of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"* (mvk@imet.ac.ru)

P.Yu. Polomoshnov, Acting Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

V.M. Blinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Constructional Steels and Alloys

S.O. Muradyan, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

V.S. Kostina, Acting Junior Researcher of the Laboratory "Physicochemistry and Mechanics of Metallic Materials"

> Received October 1, 2019 Revised October 7, 2019 Accepted October 15, 2019

ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЦВЕТКОВ (к 90-летию со дня рождения)



24 ноября 2019 г. исполнилось 90 лет Юрию Владимировичу Цветкову – крупному ученому в области физикохимии и технологии неорганических материалов, основателю нового научно-технического направления «Плазменная восстановительная металлургия», академику РАН, заведующему лабораторией «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов» Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Ю.В. Цветков, по окончании в 1952 г. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, работал в системе Министерства среднего машиностроения, а затем в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. В 1958 г. он успешно защитил кандидатскую, а в 1968 г. докторскую диссертацию, которые были посвященны установлению закономерностей кинетики и механизмов восстановления металлов в оксидных системах с учетом агрегатного состояния и физико-химических свойств реагирующих веществ.

Юрий Владимирович, работая в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, последовательно прошел все стадии научной карьеры от аспиранта до заведующего сектором «Плазменного восстановления и синтеза». В 1985 г. после кончины выдающегося ученого, академика Н.Н. Рыкалина, Юрий Владимирович возглавил созданную им лабораторию «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов». Под руководством Ю.В. Цветкова были проведены фундаментальные исследования, направленные на развитие теории процессов восстановления в различных агрегатных состояниях, изучена термодинамика испарения и диссоциации оксидов и карбидов, разработаны фундаментальные основы взаимодействия термической плазмы с веществом и технологии управляемого плазмохимического синтеза нанопорошков элементов и соединений. Впервые в мировой практике реализован в промышленном масштабе процесс плазменно-водородного восстановления оксидов вольфрама с получением нанодисперсных порошков и их применением для производства твердых сплавов с существенно улучшенными механическими и эксплуатационными параметрами. Определены условия получения с помощью плазмы новых материалов свойствами с повышенными эксплуатационными наноструктурных твердых сплавов, имплантатов, композитов и покрытий, сферических порошков для аддитивных технологий, материалов специального назначения. Разрабатывается концепция металлургии будущего, основанная на создании экологически чистого энергометаллургического комплекса, объединяющего производство энергии и химико-металлургическое производство металлов, сплавов и соединений из природного и техногенного сырья.

Результаты исследований Ю.В. Цветкова обобщены в более чем 450 научных трудах, 6 монографиях, 55 авторских свидетельствах и патентах.

Ю.В. Цветков ведет большую научно-организационную работу, являясь членом Ученого совета ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, членом бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, Научного совета РАН по материалам и наноматериалам, Научного совета по физической химии РАН, Научного совета РАН по конструкционным материалам, Научного совета по металлургии и металловедению ОХНМ РАН, а также главным редактором журнала РАН «Физика и химия обработки материалов», членом редколлегии журнала «Металлы».

Большое внимание академик Ю.В. Цветков уделяет подготовке и аттестации научных кадров, являясь ведущим экспертом кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС», председателем диссертационного совета при ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, членом диссертационного совета при РНЦ «Курчатовский институт».

За цикл работ по созданию материалов с особыми свойствами Ю.В. Цветкову была присуждена премия Совета Министров СССР. В 2008 г. он удостоен премии Российской академии наук им. П.П. Аносова.

Редколлегия и редакция журнала, коллеги сердечно поздравляют Юрия Владимировича с юбилеем! Глубокоуважаемый Юрий Владимирович, желаем Вам крепкого здоровья, благополучия и новых творческих успехов на благо российской науки.

85 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АНАТОЛИЯ ГРИГОРЬЕВИЧА СВЯЖИНА



11 ноября 2019 г. исполнилось 85 лет со дня рождения Анатолия Григорьевича Свяжина – доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС».

Со студенческой скамьи и до настоящего времени трудовая, научная и педагогическая деятельность Анатолия Григорьевича неразрывно связана с Московским институтом стали и сплавов, а затем НИТУ «МИСиС». Более 25 лет он руководил отраслевой лабораторией металлов и сплавов – крупнейшей в Министерстве черной металлургии СССР.

А.Г. Свяжин – крупный ученый в области теории взаимодействия газов с жидкими металлами, ведущий специалист по производству стали с низким содержанием азота и высокоазотистых сталей. Его научные исследования легли в основу разработки современных технологий производства высококачественных сталей на металлургических комбинатах: Новолипецком, Череповецком, Карагандинском, EKO Stahl (Германия). На Новолипецком металлургическом комбинате была разработана и внедрена технология выплавки высокочистой нестареющей стали для автолиста с содержанием азота не более 0,0040 %, обеспечив АвтоВАЗ отечественным металлом. За эту работу в 1987 г. А.Г. Свяжину с соавторами присуждена премия Совета Министров СССР.

А.Г. Свяжин – автор более 500 научных трудов, 20 авторских свидетельств и патентов РФ.

Анатолий Григорьевич Свяжин известен и как талантливый педагог. Под его научным руководством подготовлены и защищены 17 кандидатских и пять докторских диссертаций.

Талант и глубокие знания А.Г. Свяжина востребованы и за рубежом: с 1993 по 1999 г. он – профессор в Ченстоховском техническом университете в Польше, с 2001 по 2003 г. – советник на металлургическом комбинате EKO Stahl.

А.Г. Свяжин широко известен за рубежом, его биография опубликована в Who's Who in the World и других авторитетных изданиях, он является членом Международного научного комитета по высокоазотистым сталям (с 2006 по 2009 г. – его председатель), членом оргкомитетов ряда международных конференций, членом Международной биографической ассоциации, Почетным членом научных консультативных советов Международного биографического центра (г. Кембридж) и Американского биографического института (г. Рэлей).

С 2014 по 2019 г. Свяжин А.Г. участвовал в качестве основного исполнителя в трех проектах, выполняемых в рамках госзадания, ФЦП и субподрядного договора (заказчик Минпромторг). Им подготовлено в соавторстве более 20 публикаций, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, получено пять патентов РФ.

Редколлегия и редакция журнала, друзья и коллеги сердечно поздравляют Анатолия Григорьевича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов.

Наукометрические показатели журнала

В 2017 году международная база данных Scopus возобновила индексирование журнала «Известия ВУЗов. Черная металлургия». На инфографике отражены текущие показатели. Данные предоставлены сайтами <u>www.scopus.com</u> и <u>www.scimagojr.com</u>.



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 25.11.2019. Формат 60×90 ¹/₈. Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,0. Заказ 10351. 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

Development of High strength steel sheet with improved strain hardenability for automotive application

EFFICIENCY OF INJECTION OF NATURAL GAS AND PULVERIZED COAL AT IRONMAKING

DIOXINS AND FURANS' BEHAVIOR IN THE PROCESS OF ZINC AND LEAD REMOVING FROM EAF DUST

CHEMICAL TRANSFORMATIONS AT CARBOTHERMAL REDUCTION OF BARIUM AND BORON FROM OXIDES

TWO-PHASE STATE OF THE MELTS OF FE-CU SYSTEM DURING THEIR COOLING IN A VISCOMETER

THERMODYNAMIC FEATURES OF THE MODIFICATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS BY CALCIUM IN LOW-CARBON STEELS DEOXIDIZED BY ALUMINUM

OXYGEN SOLUBILITY IN MELTS OF NI-CO SYSTEM AT COMPLEX DEOXIDATION BY ALUMINIUM AND SILICON

GENERALIZED DIAGRAMS AND EQUATIONS OF RECRYSTALLIZATION OF COLD-DEFORMED STEEL ST. 3

INFLUENCE OF BORON MODIFICATION AND COOLING CONDITIONS DURING SOLIDIFICATION ON STRUCTURAL AND PHASE STATE OF HEAT- AND WEAR-RESISTANT WHITE CAST IRON

COLD RESISTANCE OF NEW CASTING CR-MN-NI-MO-N STEEL WITH 0.5 % OF N. PART. 1

TO THE 90TH ANNIVERSARY OF YURII VLADIMIROVICH TSVETKOV

TO THE 85TH ANNIVERSARY OF ANATOLII GRIGOR'EVICH SVYAZHIN