Міністерство освіти і науки України
Придніпровський науковий центр НАН України і МОН України
Національна металургійна академія України
Українська асоціація виробників феросплавів
Відділення металургії АН ВШ України

СУЧАСНА МЕТАЛУРГІЯ: ПРОБЛЕМИ ТА РІШЕННЯ

Міжнародна науково-практична конференція
9 – 11 грудня 2015 року,
Національна металургійна академія України
(Дніпропетровськ, Україна)

СОВРЕМЕННАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Международная научно-практическая конференция
9 – 11 декабря 2015 года,
Национальная металлургическая академия Украины
(Днепропетровск, Украина)

METALLURGY TODAY: PROBLEMS AND SOLUTIONS

International Scientific Conference
9 – 11 December 2015,
National Metallurgical Academy of Ukraine
(Dnipropetrovs'k, Ukraine)

Дніпропетровськ
2015

УДК 669.15; 669.141.25
ББК 34.3

Збірник містить доповіді і тези Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасна металургія: проблеми та рішення» (9 – 11 грудня 2015 р., Дніпропетровськ, Україна), яку було проведено у відповідності до наказу МОН України № 830 від 31. 07. 2015 р.

Міжнародна науково-практична конференція «Сучасна металургія: проблеми та рішення» присвячена 90 річчю створення першої у вищих навчальних закладах країни кафедри електрометалургії (1925 р.) а також 125 річчю з дня народження засновника кафедри, д.т.н., проф. С.І. Тельного, 120 річчю з дня народження засновника наукової школи електрометалургії, школи теорії і технології виробництва феросплавів, Заслуженого діяча науки і техніки України, д.т.н. С.И. Хитрика.

Окрім доповідей на сучасні теми розвитку теорії і технології електрометалургійних процесів у збірнику міститься розділ наукових праць викладачів кафедри, виконаних у ретроспективі у творчій співдружності з випускниками кафедри. Ці роботи мають історичну важливість, наукове та практичне значення для подальшого розвитку електрометалургійних процесів.

This book is a collection of abstracts and papers presented at the International Scientific Conference «Metallurgy Today: Problems and Solutions» (9 – 11 December 2015, Dnipropetrovs'k, Ukraine), arranged pursuant to the order of the Ministry of Education and Science of Ukraine № 830 registered on 31.07.2015.

The International Scientific Conference «Metallurgy Today: Problems and Solutions» has been held to mark the 90th anniversary of establishing the first Department of Electrometallurgy in higher education institutions (1925); the 125th anniversary of Stepan I. Telniy, the founder of the Department, Professor, Doctor of Engineering Sciences; the 120th anniversary of Spiridon I. Hitrik, the founder of the Scientific School of Electrometallurgy, Theory and Ferroalloy Production Processes, Honoured Worker of Science and Engineering, Doctor of Engineering Sciences.

In addition to revisions of current research trends in electrometallurgical processes there can be found a chapter dedicated to retrospective review written in collaboration with the department graduates. These publications are significant from historical point of view and have scientific and practical value for the further development of electrometallurgical processes.

Затверджено Вченою радою
Національної металургійної академії України
від 30.11.2015 р. пр. № 11

© Національна металургійна академія України, кафедра електрометалургії, 2015

ОРГКОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ:

Голова:

Величко О.Г. – член-кореспондент НАНУ, д.т.н., професор, ректор НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Заступник голови:

Пройдак Ю.С. – д.т.н., професор, проректор НМетАУ з навчальної роботи (Дніпропетровськ, Україна)

Члени оргкомітету:

Гасик М.І. – академік НАНУ, д.т.н., професор, завідуючий кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Гладких В.А. – д.т.н., професор кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Куцін В.С. – д.т.н., Голова правління - директор ПАО «Нікопольський завод феросплавів» (Нікополь, Україна)

Кравченко П.А. – Голова правління ПАО «Запоріжський завод феросплавів», Голова Ради директорів УкрФА (Запоріжжя, Україна)

Хенрік Дия – д.т.н., професор, завідуючий кафедри обробки металів тиском Ченстоховського політехнічного університету (Ченстохова, Польща)

Панченко О.І. – к.т.н., заступник Голови Правління ПАО «Дніпроспецсталь» - технічний директор (Запоріжжя, Україна)

Плісковський С.Т. – д.т.н., професор, академік АН ВШ України, академік АІН України (Дніпропетровськ, Україна)

Гізенко М.В. – к.т.н., Генеральний директор концерну «Укркольормет» (Дніпропетровськ, Україна)

Камкіна Л.В. - д.т.н., професор, завідуючий кафедри теорії металургійних процесів і загальної хімії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Програмний комітет:

Овчарук А.М. – д.т.н., професор кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Михальов О.І. – д.т.н., д.т.н., професор, завідуючий кафедри інформаційних технологій і систем НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Поляков Г.А. – старший викладач кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Головачов А.М. – к.т.н., доцент кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

Секретар оргкомітету:

Горобець А.П. – к.т.н., доцент кафедри електрометалургії НМетАУ (Дніпропетровськ, Україна)

ТЕМАТИЧНІ НАПРЯМКИ РОБОТИ КОНФЕРЕНЦІЇ:

1. Перспективні шляхи стимулювання вузівської та галузевої науки, інтеграції науки та виробництва.
2. Основні тенденції розвитку металургійних технологій В Україні та світі.
3. Ключові проблеми теорії і практики металургії на сучасному стані.
4. Практичне впровадження наукових розробок на підприємствах гірничо-металургійного комплексу України.
5. Теоретичні проблеми виробництва феросплавів та електросталі.
6. Прогресивні технології виробництва чорних та кольорових металів.
5. Перспективні матеріали з високими функціональними властивостями.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН І ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

METALLURGICAL PRODUCTION NOWADAYS AND PERSPECTIVES ON ITS DEVELOPMENT

РОЗДІЛ 2

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСПЛАВІВ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN FERROALLOY PRODUCTION AND THE IMPROVEMENT OF ENERGY PRODUCTION EQUIPMENT

РОЗДІЛ 3

НАУКОВІ ОСНОВИ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОСТАЛІ

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОСТАЛИ

THE FUNDAMENTALS OF NEW TECHNOLOGIES IN ELECTROSTEEL PRODUCTION

РОЗДІЛ 4

РЕТРОСПЕКТИВНІ НАУКОВІ ПРАЦІ ВЧЕНИХ КАФЕДРИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ

РЕТРОСПЕКТИВНЫЕ НАУЧНЫЕ ТРУДЫ УЧЕНЫХ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ

RETROSPECTIVES OF THE SCIENTIFIC WORKS OF SCIENTISTS ELECTROMETALLURGICAL DEPARTMENT

ЗАСНОВНИКИ КАФЕДРИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ

ТЕЛЬНИЙ
СТЕПАН ІВАНОВИЧ
Заслужений діяч науки і техніки Російської Федерації
доктор технічних наук, професор

1890 – 1962 рр.

ХИТРИК
СПИРИДОН ЙОСИПОВИЧ

Заслужений діяч науки і техніки України
доктор технічних наук, професор

1895 – 1980 рр.

ЧУЙКО
МИКОЛАЙ МАКАРОВИЧ

доктор технічних наук, професор

1903 – 1983 рр.

О.Г. ВЕЛИЧКО
ГОЛОВА ОРГКОМІТЕТУ
член-кореспондент Національної Академії наук України, доктор технічних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, академік АН Вищої школи України, академік АІН України, заслужений працівник народної освіти України, ректор НМетАУ

ОСВІТА І ВИРОБНИЦТВО: ЧАС ПРАЦЮВАТИ РАЗОМ
(доповідь на регіональному Форумі «Формування кадрового потенціалу сучасної металурги» 28 квітня 2015 р., м. Нікополь, Україна)

Зв'язок освіти й виробництва... За часи становлення ринкової економіки ця фраза згадувалася здебільшого лише як гасло, поступово втрачаючи колишнє сутнісне навантаження, не отримуючи при цьому нового змісту, скоріше видаючи бажане за дійсне.

На щастя, сьогодні почали заявлятися ознаки того, що підприємства починають змінювати свою поведінку і відповідно зв'язки між освітою і виробництвом наповнюються новим змістом в контексті працевлаштування.

Проаналізуємо, по-перше, чому передові підприємці саме сьогодні почали шукати шляхи зближення з закладами вищої освіти. На нашу думку, це є відображенням гострого дефіциту не лише висококваліфікованих кадрів, але навіть взагалі професійно здатного вільного людського ресурсу на ринку праці.

В 90-ті роки основними джерелами вирішення кадрових питань були:

- професійне зростання фахівців, які вже працювали на виробництві;
- залучення кваліфікованого персоналу з інших підприємств (до речі, й науковці та викладачі, що залишали ВНЗ у пошуках кращого, були одним з дуже потужних джерел формування кадрового складу всіх ступенів ієрархії підприємств різного типу й масштабу).

Випускники ВНЗ у більшості випадків лише з третьої або четвертої спроби знаходили підприємство, на якому нарешті закріплялися - на певний час. Звісно, у дуже багатьох випадках профіль цього підприємства вже не мав нічого спільного з напрямом освіти.

Впровадження системи навчання за контрактами майже ніяк не впливало на ці процеси, оскільки переважна більшість платників за контрактами - батьки, а не підприємства, зацікавлені у поновленні кадрового ресурсу.

Зрозуміло, що безкінечно така ситуація тривати не може: рано чи пізно всі, хто потенційно міг зробити кар'єру її зроблять, хто хотів знайти краще місце - його знайдуть. І от тоді виявляється, що іншого виходу, як залучати до працевлаштування „свіжих" випускників, немає. Але ж виявляється, що нове поповнення дуже рідко виправдовує очікування і тому є об'єктивні причини:

- молоді люди не мають досвіду роботи;
- вони майже на бачили виробництва, оскільки можливості сутнісного проведення виробничих практик значно скоротилися;
- під час навчання вони, у більшості випадків, не мали жодної гадки, де саме їм доведеться працювати, а отже не були вмотивовані до вивчення професійно-спрямованих дисциплін;

- програми, за якими вони навчалися, ніяк не адаптовані до специфічних вимог потенційного замовника.

Наведений аналіз дозволяє зробити наступні висновки:

- за останні півтора десятиріччя зв'язки ВНЗ та підприємств - замовників носили досить формальний характер, навіть якщо такі контакти відбувалися, підприємства дуже рідко втручалися до змісту навчального процесу та складу освітніх програм;
- якість професійної підготовки випускників у більшості випадків дозволяє бажати кращого;
- навіть студенти - старшокурсники не мають навичок планування кар'єри, їх навчанню не дістає мотивації, вони скоріше є пасивними отримувачами інформації, ніж активними гравцями освітнього процесу;
- існує дефіцит якісного кадрового ресурсу, що стримує розвиток підприємств, гальмує впровадження нових ідей та технологій.

Саме тому, останній досвід Національної металургійної академії України (НМетАУ) дозволяє сподіватися, що прийшов час, коли керівники підприємств, які дійсно дбають про майбутній розвиток, поступово починають повертатися до освіти обличчям. Відбувається трансформація від ставлення до вищих навчальних закладів як до „чорної скриньки", з якої можна брати майбутній персонал, до ставлення як до партнера, який здатний продукувати випускників із заданими якостями й у необхідній кількості.

Наведемо кілька прикладів.

Приклад перший - навчання, поєднане з практикою

Освітній проект «Заводський студент» НМетАУ проводився разом із ВАТ «Комінмет» (підприємство спеціалізується у виробництві зварних труб та широкого кола металевих виробів). Щороку кадрова служба заводу відбирає зі складу старшокласників розташованих поблизу шкіл певний контингент абітурієнтів, які рекомендуються до вступу у НМетАУ. Після проведення вступних іспитів залишається близько 30 юнаків та дівчат, з якими укладається трьохсторонній контракт. Як правило, більшість вступників - діти заводчан, у багатьох випадках - представники трудових династій. Склад студентського корпусу за спеціальностями формується з урахуванням перспективних потреб підприємства у фахівцях.

Організація навчального процесу має наступні особливості:

- протягом перших двох років навчання більшу частину занять викладачі НМетАУ проводять безпосередньо на підприємстві - в аудиторіях служби підготовки персоналу, в академії проходять здебільшого заняття, пов'язані з використанням певного обладнання (лабораторні роботи тощо);
- починаючи з 3 року студенти переходять до складу існуючих студентських груп;
- окрім викладачів академії до навчального процесу залучаються провідні фахівці підприємства;
- одночасно з зарахуванням до академії всі студенти працевлаштовуються на заводі, де, працюючи за сумісництвом у другій половині дня, засвоюють робітничі професії, отримуючи заробітну платню.

Враховуючи, що завод розташований в одному з віддалених від центру районів міста, такий режим навчання є дуже зручним для студентів, що мешкають поблизу заводу. Працюючи на заводі, вони відчувають себе дорослішими, більш відповідально ставляться до навчання. До того ж, годі й казати, що, ставши інженерами, вони не матимуть жодних проблем з адаптацією на підприємстві, яке стане для них рідним вже за часи навчання.

Наразі за цим проектом навчається понад 120 студентів на 3-х курсах. Втілення проекту у життя дозволяє сьогодні підприємству, що має серйозні перспективи

розвитку, впевненіше дивитися у майбутнє.

Приклад другий - спрямованість у майбутнє

Втілюється в життя проект під назвою «У майбутнє - разом», у співпраці НМетАУ з корпорацією «Інтерпайп». Для участі в проекті залучаються студенти академії різних курсів, починаючи з другого. Метою проекту є перспективне задоволення кадрових потреб таких підприємств цієї корпорації, як розташований в Дніпропетровську «Інтерпайп – НТЗ», що розпочав дуже амбітну програму розвитку й реконструкції, а також розташоване у Нікополі підприємство «Інтерпайп – Нікотьюб».

Особливістю проекту є те, що на додаток до основної програми навчання, відповідно до запиту підприємства розроблено програму додаткового навчання, яка включає:

- лекції та практичні заняття з поглибленого вивчення окремих тем вже існуючих курсів;
- засвоєння спеціально розроблених курсів;
- самостійну роботу (виконання групових проектів, написання рефератів, літературних оглядів за визначеною тематикою);
- екскурсії на підприємство.

Проект здійснюється на комерційній основі в рамках контракту між НМетАУ та «Інтерпайп». Студенти, що приймають участь у проекті, заключають з підприємством контракт, який регламентує питання їхнього подальшого працевлаштування.

Приклад третій - в контексті глобалізації

Співпраця з італійською фірмою Danieli – світовим лідером у галузі розробки металургійних технологій і обладнання - розпочалася з відбору студентів НМетАУ на магістерські програми до Університету Удіне з метою підготовки персоналу для Дніпропетровського проектного бюро Danieli Heavy Machinery. Спочатку фірма сподівалася знайти для цього відділення достатню кількість фахівців зі стажем і досвідом роботи -- враховуючи, що у нашому місті є досить багато інституцій за цим профілем, італійські менеджери очікували, що зможуть швидко укомплектувати штат. Цей досвід довів факт, який, на жаль, не бажає усвідомити більшість вітчизняних підприємців: резерву вільних кваліфікованих фахівців на ринву праці немає і єдиний шлях стійкого забезпечення власного кадрового ресурсу - інвестування вищої освіти.

Під час зустрічі керівництва академії з президентом компанії паном Бенедетті було прийняте рішення, наслідком якого стало розгортання проекту «Нова елітна генерація інженерів для компанії Danieli». В рамках контракту між НМетАУ та Danieli відібрано 33 студенти третього курсу (напрями «Металургія» та «Інженерна механіка») для навчання в окремій групі. Відбір студентів відбувався не лише на підставі академічного рейтингу, але й шляхом проведення психологічних тренінгів, які протягом двох тижнів проводилися спеціально залученими фахівцями. Адаптовану програму підготовки розроблено спільно викладачами НМетАУ та Політекніко ді Мілано - провідного інженерного вищого навчального закладу Італії.

Окрім того, на 5 курсі було сформовано групу з 15 студентів, які протягом дипломування пройшли інтенсивний курс, що включає комп'ютерні засоби проектування, технологію листового прокату та лінгвістичну (англійська та італійська мови) підготовку. Всі вони стали працівниками Danieli Heavy Machinery в Дніпропетровську.

В рамках цього проекту фірмою Danieli в стінах академії обладнано спеціалізовану аудиторію Heavy Machinery Design Laboratory для комп'ютерного проектування металургійного обладнання. Комп'ютери оснащені ліцензійним програмним забезпеченням. Окрім звичайних Windows та MS Office придбані пакети Matlab, Inventor, KISSsoft та інші програми необхідні для розрахунків обладнання, що проектується. По всіх програмних пакетах регулярно запрошуються фахівці від фірм -

розробників (в тому числі - з-за кордону) для проведення семінарів. Для бібліотеки цієї аудиторії передплачено практично всі провідні періодичні видання світу у галузі металургійних технологій та обладнання (майже 30 найменувань). Загальні інвестиції Danieli в цей проект вимірюються кількома сотнями тисяч євро.

При виконанні курсових проектів, індивідуальних завдань культивується командний підхід до вирішення проблем. Вже анонсовано і розпочинається командний конкурс під назвою Fabbricando (винаходимо - *італ.)* на краще вирішення інженерних завдань, переможців якого буде нагороджено на церемонії, що відбудеться в Італії.

Дуже ефективною є форма викладання фахових дисциплін: разом з викладачами НМетАУ на заняттях присутні фахівці Danieli, які супроводжують теоретичний курс практичними прикладами, базованими на реальних проектах, які реалізовані в усьому світі. Заплановане читання інтенсивних курсів лекцій професорами з Мілану. Немає сумніву, що користь від такого співробітництва є не лише для студентів, але й навіть для викладачів.

Слід зазначити, що НМетАУ стала одним з основних центрів опори Danieli за кордоном, долучившись до корпоративного університету фірми, що включає зокрема такі неіталійські університети, як МДТУ ім. Баумана (Москва, Росія), Північно-Східний Університет (Шеньян, КНР), Пекінський університет науки і технології (КНР) та Індійський технологічний інститут (Бомбей, Індія).

Окрім цих прикладів зараз в НМетАУ опрацьовується ще кілька проектів, які мають поєднати зусилля освіти й виробництва, про які, сподіваємося, буде нагода розповісти у майбутньому.

Підводячи висновок, можна сказати: найважливіше, чому нас навчили зазначені проекти є те, що активна співпраця освіти і виробництва є запорукою забезпечення якості вищої освіти. Цей висновок базується на таких основних аргументах:

- з’являється основна передумова засвоєння матеріалу, що викладається, мотивація студентів, які усвідомлено приймають рішення щодо участі у програмі, виборюючи це право у конкурентній боротьбі;
- завдяки участі фахівців з промисловості (чи з невиробничого сектору) в аудиторію привноситься найсучасніший практичний досвід;
- студенти відчувають себе як єдина команда (і навіть як частина більш великої команди, в якій вони згодом будуть працевлаштовані), засвоюючи навички й дух корпоративного лідерства;
- виникає можливість адаптувати освітні програми відповідно до побажань підприємства-замовника;
- інвестування освіти створює передумови для суттєвого поліпшення матеріальної бази навчання.

Дійсно, хотілося б, щоб керівники провідних вітчизняних компаній взяли до уваги наведені приклади і активніше інвестували вищу освіту. Лише тісна співпраця вищих навчальних закладів з потенційними працедавцями є запорукою забезпечення якісної вищої освіти і кадрового ресурсу для підприємств.

К 90-ЛЕТИЮ ОРГАНИЗАЦИИ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ НМЕТАУ

М. И. Гасик, докт. техн. наук, проф., академик НАН Украины, заведующий кафедрой электрометаллургии НМетАУ

Первая кафедра электрометаллургии в вузах страны была организована в 1925 году в составе Днепропетровского горного института.

Инициатором и заведующим кафедрой был доцент кафедры металлургии стали ДГИ, выпускник металлургического факультета Екатеринославского горного института ТЕЛЬНЫЙ Степан Иванович, много сил и энергии приложивший для создания и развития кафедры как кузницы кадров для молодой электрометаллургической промышленности.

С 1930 г. кафедра электрометаллургии в составе организованного в этом же году Днепропетровского металлургического института. В период 1930 – 1941 г.г. зав. кафедрой С.И.Тельный и доц. С.И.Хитрик с творческим коллективом кафедры создали базу для проведения учебной и научной работы. Совмещая должности директора по научной работе ДМетИ и зав. кафедрой, С.И.Тельный создал научную школу и руководил всей научно-исследовательской работой института.

Среди выпускников кафедры в период 1930–1941г.г. – целая плеяда инженеров, впоследствии ставших видными учеными и руководителями крупных металлургических предприятий. Их вклад в развитие теории и технологии черной и цветной металлургии отмечен присуждением Ленинской премии, которой удостоены: Лешке Г.П. – замминистра цветной металлургии, Трегубенко А.Ф. – директор завода «Днепроспецсталь», Шульте Ю.А. – проректор Запорожского машиностроительного института, Бабенко В.В. – главный инженер проектного института «Гипросталь» (г.Харьков).

Научно-педагогический авторитет кафедры в области подготовки инженеров-электрометаллургов для создававшейся в тридцатые годы электрометаллургической промышленности страны был высоким. Начиная с 1932г., в связи с сооружением на Урале электросталеплавильных заводов, по решению директивных органов страны в ДМетИ на кафедру электрометаллургии направлялись студенты групп 4-го курса Уральского индустриального института (УПИ) для получения образования инженеров по специальности электрометаллургия стали и ферросплавов. Защита дипломных проектов была в УПИ с участием в комиссии доц. С.И.Хитрика.

В годы оккупации Украины немецко-фашистскими захватчиками С.И.Тельный заведовал кафедрой в УПИ, С.И.Хитрик был зам. начальника технического отдела Челябинского завода ферросплавов, доц. Н.М.Чуйко работал в составе педагогического коллектива кафедры электрометаллургии Сибирского металлургического института.

После освобождения г. Днепропетровска от немецко-фашистских захватчиков с 1943 по 1973 г.г. коллектив кафедры электрометаллургии возглавлял С.И.Хитрик, д.т.н., заслуженный деятель науки и техники.

За годы научной и педагогической работы С.И.Хитрик, коллектив кафедры вложили много труда в подготовку высококвалифицированных специалистов и научных кадров высшей квалификации в области ферросплавного и электросталеплавильного производства, цветной металлургии и абразивной промышленности. По решению директивных органов были созданы Проблемная лаборатория ферросплавов, по решению Госкомитета по координации научных исследований три лаборатории отраслевых министерств черной, цветной металлургии и станкостроительной промышленности.

Под его непосредственным руководством десятки его учеников защитили кандидатские и докторские диссертации, посвященные решению актуальных

проблемных задач на Запорожском, Никопольском, Стахановском ферросплавных заводах, электрометаллургическом заводе «Днепроспецсталь», Днепровском алюминиевом заводе и Запорожском абразивном комбинате.

Научная школа электрометаллургов-ферросплавщиков, созданная С.И. Хитриком, и в настоящее время является центром решения проблемных задач и технического прогресса в области электрометаллургической отрасли страны.

Значительный вклад в развитие теории и практики электрометаллургии, подготовки инженерных и научных кадров внесли д.т.н., проф. Чуйко Н.М. (1903 – 1983г.г.), докторант, к.т.н. Ем П.А. (1925 – 1967 г.г.). Результаты многолетней научной деятельности Н.М.Чуйко опубликовал в ряде монографий, во многих статьях. Новизна и промышленная полезность разработанных технологий защищены десятками авторских свидетельств. Под их руководством были подготовлены высококвалифицированные специалисты и научные работники высшей квалификации. С 1973 г. кафедру возглавляет Гасик М.И.

В 80-е и последующие после распада Союза годы научно-педагогический коллектив кафедры сосредоточил свою деятельность на решении новых актуальных задач в области повышения качества подготовки инженеров, научных кадров высокой квалификации и решения ряда принципиально важных проблемных задач в области совершенствования действующих и разработки новых технологических процессов в электрометаллургической отрасли страны.

Коллектив кафедры чтит память преждевременно ушедших из жизни докт. техн. наук, профессоров кафедры: Емлина Б.И. (1025 – 1989.), Кадинова Е.И. (1926 – 2002), Кучера А.Г. (1930 – 2001), Шифрина В.М. (1935 – 2004), Мироненко П.Ф. (1945 – 2007), Рабиновича А.В. (1935 – 2012).

Напряженная творческая деятельность многих выпускников кафедры отмечена государственными наградами. Четыре выпускника – лауреаты Ленинской премии, 22 – Государственной премии Украины, 17 – премий СМ СССР. Высокого звания Заслуженного деятеля науки и техники удостоены четыре выпускника.

Коллектив кафедры в творческом содружестве со специалистами электрометаллургических заводов, научно-исследовательских и проектных институтов издал 54 научные монографии, 16 учебников, в том числе вышедших в США, КНР, России. Авторы монографий удостоены премиями имени выдающихся ученых-металлургов, академиков НАН Украины: Е.О.Патона, З.И.Некрасова, Н.Н.Доброхотова.

Свой юбилей – 90-летие основания, коллектив кафедры электрометаллургии встречает новыми изданиями монографий и учебников, научных статей и получением патентов на изобретения.

90-летний юбилей научно-педагогический коллектив кафедры электрометаллургии встречает в составе: зав. кафедрой академика НАН Украины, профессора М.И. Гасика; докторов техн. наук, профессоров: В.А. Гладких, А.Н. Овчарук, А.Г. Гриншпут, В.Л. Зубов, Г.Н. Трегубенко; канд. тенх. наук, доценты: А.П. Горобец, О.Г. Ганцеровский, А.М. Головачов, И.В. Деревянко, А.В. Жаданос, Ю.А. Бубликов, Е.И. Цибуля, А.Ю. Пройдак, В.П. Коноваленко; ст. преподаватель Г.А. Поляков; ассистенты: А.В. Рубан, Ю.А. Таран, С.Н. Подгорный; ст. научн. сотрудник А.Д Переверзев, мл. научн. сотрудники И.В. Цветков, И.В. Трунова. В аспирантуре обучаются: Ю.В. Климчик, А.В. Яковицкий, Д.С. Овчарук, О.В. Замкавой. В организации ученого процесса большую помощь оказывает учебно-вспомогательный персонал в составе: Л.Е. Попова, И.А. Федяева, Н.П. Терешкова, И.А. Музыка.

Подготовка магистров на кафедре ведется по специальностям «Электрометаллургия стали и ферросплавов» и «Металлургия цветных металлов»

Несмотря на сложное материально-техническое обеспечение учебного процесса и выполнения научно-исследовательских работ, коллектив кафедры электрометаллургии нацелен на активизацию всей многогранной деятельности в области подготовки магистров, аспирантов, докторов и решения важных для электрометаллургической отрасли страны задач.

К 125-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ С.И. ТЕЛЬНОГО

М.И. Гасик, докт. техн. наук, проф., академик НАН Украины, заведующий кафедрой электрометаллургии НМетАУ

1 августа 2015 г. исполнилось 125 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора Степана Ивановича Тельного — выдающегося ученого-электрометаллурга, электротермиста, основателя кафедры электрометаллургии Национальной металлургической академии Украины, заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации.

С.И. Тельный родился в Екатеринославе (Днепропетровск) в семье железнодорожного техника. В 1908 г. после окончания Первого реального училища Степан Иванович поступил в Екатеринославский горный институт (ЕГИ) на металлургический факультет, который окончил в 1914 г., получив звание горного инженера. Дипломные проекты С.И. Тельного, посвященные электрометаллургии и горнозаводской механике, были удостоены премии, а проект по электротехнике — почетного отзыва. После окончания ЕГИ его оставили в качестве профессорского стипендиата для подготовки к научно-педагогической деятельности.

В 1917 г. С.И. Тельный назначен ассистентом кафедры металлургии стали ЕГИ, а в 1920 г. его по конкурсу избрали доцентом по электрометаллургии в этом же институте. Фундаментальные и прикладные разработки С. И. Тельного публиковались в научных отечественных и зарубежных журналах. Электропечи с вращающейся дугой заводского масштаба были установлены и успешно работали на заводе им. В.И. Ленина в Днепропетровске, мастерских Днепростроя и др. Наряду с этими работами, С.И. Тельный разработал и опубликовал новый графический метод интегрирования дифференциальных уравнений.

В те годы С.И. Тельный начал разрабатывать теорию вольтовой дуги применительно к дуговым электропечам, а также графические методы исследования явлений в цепях с железом. В 1925 г. в Днепропетровском горном институте при активном участии С.И. Тельного была создана самостоятельная кафедра электрометаллургии, профессором и заведующим которой он был назначен.

В 1927 г. С.И. Тельного Наркомпрос УССР командировал на заводы в Германию для изучения вопросов конструирования электрических печей и электрометаллургических установок. Результаты командировки были использованы при разработке в Укргипромезе (Харьков) эскизного проекта электрометаллургических цехов Днепрокомбината (Запорожье). В 1928 – 1930 гг. С.И. Тельный по совместительству работал консультантом в Укргипромезе, в качестве эксперта участвовал в разработке проекта завода ферросплавов в Зестафони (Грузия).

В 1930 г. в связи с преобразованием металлургического факультета Днепропетровского горного института в самостоятельный Металлургический институт С.И. Тельный был назначен в ДМетИ на должность профессора, заведующего кафедрой электрометаллургии. В 1932 – 1941 гг. С.И. Тельный работал директором по научной работе ДМетИ. Высшая аттестационная комиссия Всесоюзного комитета по делам высшей школы при СНК СССР в 1936 г. утвердила С.И. Тельного в ученом звании профессора по кафедре электрометаллургии ДМетИ, а в 1937 г. — кандидатом технических наук без защиты диссертации.

В 1938 – 1939 гг. С.И. Тельного назначили членом экспертной комиссии по металлургии ВАК. В эти годы он опубликовал ряд фундаментальных работ по осциллографированию напряжения дуговых электропечей, непрерывному горению трехфазной вольтовой дуги, шунтированию дуги в электрических ферросплавных

печах, построению круговых диаграмм и электрических характеристик электрометаллургических установок, теории вольтовой дуги применительно к дуговым электрическим печам. В целях развития в АН СССР научно-исследовательских работ по проблемам электросварки и электротермии Президиум АН СССР организовал в составе Отделения технических наук Секцию по научной разработке электросварки и электротермии на правах Института АН СССР. Председателем этой Секции был утвержден академик В.П. Никитин, а заместителями К.К. Хренов и С.И. Тельный.

С 1930 – 1939 гг. С. И. Тельный избирался депутатом Днепропетровского горсовета XIV и XV созывов, с 1935 г. назначен председателем Днепропетровского отделения ВАРНИТСО. Приказом НКЧМ СССР от 29 июня 1940 г. он награжден значком «Отличник социалистического соревнования в черной металлургии».

В годы Великой Отечественной войны ДМетИ был эвакуирован в г. Магнитогорск, С.И. Тельный назначен заместителем директора по научной работе МГМИ. В соответствии с приказом по НКЧМ СССР, С.И. Тельный был переведен на работу в Уральский индустриальный институт и принял участие в конкурсе на замещение должности профессора, заведующего кафедрой. Свой переход в Уральский индустриальный институт С.И. Тельный мотивировал открывшейся возможностью применять свои знания и опыт в подготовке специалистов по электрометаллургии черных металлов. «Сдвиги в размещении электрометаллургической промышленности, которые произошли за время войны, и роль Уральского индустриального института, – писал С.И. Тельный, обращаясь к директору УИИ им. С.М. Кирова А.С. Качко, – которую он приобретает в подготовке кадров специалистов в этой отрасли для Урала и Востока, укрепляют во мне стремление перейти на постоянную работу в этот институт на должность профессора – заведующего кафедрой электрометаллургии черметфака». За активную работу в Уральском индустриальном институте С.И. Тельный награжден орденом «Знак Почета».

В послевоенные годы С.И. Тельный в соответствии с приказом начальника Главного управления политехнических и индустриальных вузов был откомандирован в распоряжение директора Куйбышевского индустриального института. В Куйбышевском индустриальном институте (впоследствии Самарский технический университет) С.И. Тельный заведовал кафедрой теоретической и общей электротехники с 1947 по 1956 гг., а в последние годы был заместителем директора этого института по учебной работе. На сайте Самарского государственного технического университета высоко оценен вклад С. И. Тельного в области электрометаллургии и электротермии.

Из всей плеяды талантливых ученых и специалистов, принимавших участие в становлении ДМетИ, С. И. Тельный (1890 – 1962 гг.) занимает особое место. Он создал первую в вузах страны кафедру электрометаллургии, 90-летие которой отмечается в этом году, и по праву является отцом отечественной электрометаллургии. Наиболее успевающие студенты электротехнического факультета получают повышенную стипендию им. С. И. Тельного.

Научно-педагогический коллектив кафедры электрометаллургии НМетАУ глубоко чтит память о Степане Ивановиче Тельном, изучает и развивает его творческое наследие, воспитывает новое поколение студентов, специализирующихся в области электрометаллургии ферросплавов, специальных сталей и сплавов.

ДО 120-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ ПРОВІДНОГО ВЧЕНОГО УКРАЇНИ С.І.ХИТРИКА, ЗАСНОВНИКА УКРАЇНСЬКОЇ ШКОЛИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІВ

М. І. Гасик, докт. техн. наук, проф., академік НАН України, завідуючий кафедрою електрометалургії НМетАУ

У 2015 році Національна металургійна академія відзначає 120-річчя від дня народження Спиридона Йосиповича Хитрика - одного із провідних учених країни у галузі електрометалургії сталі і феросплавів, заслуженого діяча науки і техніки України, доктора технічних наук, професора.

Спиридон Йосипович народився 13 листопада 1895 року в сім'ї робітника. Свою трудову діяльність розпочав у 15 років. У 1921 році вступив до Катеринославського гірничого інституту, після закінчення якого у 1926 році, розпочав свою педагогічну та наукову діяльність на кафедрі електрометалургії, яка була створена у 1925 році.

До початку 30-х років виробництва феросплавів і електроферосплавів у країні практично не було, як і не було теоретичних основ електрометалургійних процесів, технічної, навчальної та довідкової літератури.

Складності навчального процесу зростали через відсутність в Україні електрометалургійних заводів. І в тому, що педагогічний колектив кафедри електрометалургії успішно навчав майбутніх інженерів - електрометалургів, є чимала заслуга Спиридона Йосиповича Хитрика.

При його безпосередній участі проводяться десятки наукових робіт у галузі феросплавного виробництва, зміцнюються зв'язки з металургійними заводами, створюється теоретична і наукова база для виплавки сплавів на основі кремнію, марганцю, хрому. Ці роботи поклали початок глибоким теоретичним дослідженням і стали основою для створення навчальних програм з електрометалургії, що дало змогу на високому рівні організувати навчання інженерних кадрів для електрометалургійної промисловості України.

Спиридон Йосипович стояв біля витоків створюваної феросплавної промисловості в колишньому СРСР, зокрема в Україні, у роки перших п'ятирічок. Він брав активну участь у розробці технологічних процесів для перших вітчизняних заводів феросплавів, у проектуванні плавильних агрегатів та цехів галузі.

У період Великої Вітчизняної війни С.Й. Хитрик працював на Челябінському електрометалургійному комбінаті, де удосконалював технологічні процеси виплавки сплавів кремнію, хрому, вольфраму, так необхідних для виплавки броньованої сталі.

З 1943 року протягом 30 років Спиридон Йосипович керував кафедрою електрометалургії ДМетІ. Майже ціле десятиріччя (з 1953 по 1962 рік) працював проректором з наукової роботи нашого вузу. У ті роки яскраво проявилися його якості як талановитого організатора науки у вищій школі, крупного вченого, здатного бачити перспективи розвитку металургійної промисловості країни. Він був науковим керівником Проблемної лабораторії нових металургійних процесів та трьох галузевих лабораторій.

С.Й.Хитрик працював у колективі з видатними вченими - металургами: С.Т.Ростовцевим, З.І.Некрасовим, К.Ф.Стародубовим, О.П.Чекмарьовим, К.П.Бунiним, І.Т.Жердевим, М.М.Чуйко та іншими. Усі разом вони принесли світову славу нашому вузу, який став кузнею інженерних кадрів не лише для України, а й для багатьох країн зарубіжжя. С.Й.Хитрик уміло використовував практичні результати наукової роботи у своїй педагогічній діяльності, характерною особливістю якої був високий науково-теоретичний рівень, ясність думки та іскрометний гумор.

Він виховав сотні інженерів - електрометалургів і створив у країні наукову школу українських феросплавників, у якій виросли висококваліфіковані спеціалісти, які потім стали керівниками та провідними інженерами феросплавних заводів України та країн СНД. Усі вони були глибоко вдячними Спиридону Йосиповичу за науку.

Не випадково, коли постало питання про видання нового підручника, у якому на сучасному науковому рівні були б викладені питання промислового виробництва феросплавів, тодішній міністр вищої освіти сказав: «... Таким підручник нині може написати тільки колектив кафедри, якою керує професор С.Й.Хитрик». У, цьому прозвучало визнання провідної ролі у країні колективу кафедри електрометалургії нашого вузу.

Серед учнів С.Й.Хитрика - 12 докторів технічних наук і понад 80 кандидатів наук, серед яких багато лауреатів Державних премій, тощо.

У тому, що саме в Україні створені і працюють унікальні електропічні установки, на Запорізькому, Стахановському та Нікопольському феросплавних заводів, є велика заслуга Спиридона Йосиповича Хитрика та його учнів, які освоювали технологію та обладнання.

Під керівництвом С.Й.Хитрика розроблялися і впроваджувалися у виробництво нові технологічні процеси виплавки феросплавів, електросталі, сплавів спеціального призначення процеси раціонального використання марганцевої сировини, сировини для кольорової електротермії, нові технології з використанням циклонної плавки тощо.

Батьківщина високо оцінила вклад С.Й.Хитрика у розвиток вищої школи, металургійної науки і техніки. Він був нагороджений багатьма медалями, орденом Леніна та двома орденами Трудового Червоного Прапору.

Спиридон Йосипович був чуйною і скромною людиною, користувався великою повагою та авторитетом серед вітчизняних та зарубіжних вчених, колег по роботі, всіх, хто працював з ним поруч. Йому також були властиві незгасаючий гумор та життєстверджуючий оптимізм. Таким ми його знали, таким він залишився у наших серцях.

Пам’ять про Спиридона Йосиповича зберігає не лише аудиторія, яка носить його ім’я, а й ті численні заходи, які проводяться в академії з нагоди його ювілеїв.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН І ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

Современное состояние и тенденции развития металлургического производства

Metallurgical production nowadays and perspectives on its development

МЕТАЛЛУРГИЯ МИРА И УКРАИНЫ В 2015 ГОДУ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Грищенко С.Г.[1] - д.т.н., проф., Грановский В.К.[1], - к.т.н., Медовар Л.Б.[2] - д.т.н., проф.
1 – Украинская ассоциация металлургических предприятий
2 – Институт электросварки им. Е.О.Патона НАНУ

Анализ ситуации в мировом сталеплавильном производстве представляет особый интерес для специалистов ферросплавной промышленности. Прежде всего, следует еще раз напомнить [1,2] о взаимосвязи ферросплавного и сталеплавильного производств – при этом, как отмечалось на недавнем Международном ферросплавном конгресса ИНФАКОН-14, речь идет не только об очевидной связи объемов выплавки ферросплавов с соответствующим показателем производства стали. Современные тенденции увеличения выплавки стали на т.н. мини - металлургических заводах, равно как и опережающий рост производства специальных высоколегированных сталей и сплавов неизбежно влекут за собой рост потребности в ферросплавах, а значит - и объемов их производства. Появление в последние годы нового класса сталей - комплексно легированных и микролегированных, не только специальных, но и низколегированных сталей группы HSLA, где наряду с традиционными элементами – Mn, Si и Cr - включены также до 0,5% Ni, 0,5% Mo, 0,3% Nb, 0,3% V и 0,05% B – требует также соответствующего расширения ***сортамента*** производимых ферросплавов.

В 2014 году мировое производство стали по данным WSA составило 1,637 мрд. тонн (Рис. 1).

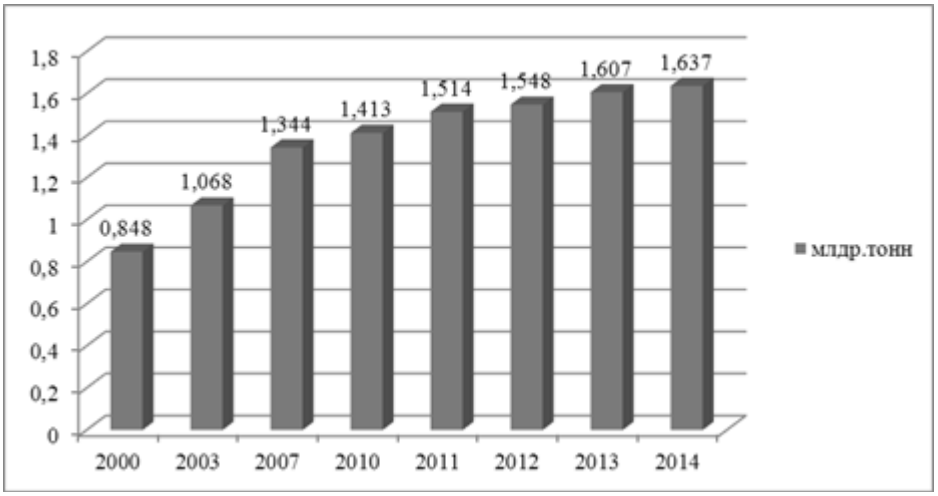


Рис. 1 – Динамика мирового производства стали в 2000-2014 годах.

Этот показатель является своего рода историческим максимумом, и на 1,1% превышает уровень 2013 г. При этом в странах ЕС производство стали сократилось на 1,8%; в США возросло на 1,7% (кроме того, на 35% возрос импорт металлопродукции в США); в Южной Корее выплавка стали возросла на 7,5%; на 2,3% возрос этот показатель в Индии. В остальных странах, входящих в первую десятку мировых лидеров, показатели производства стали, в основном сохранились на уровне прошлогодних. В Китае выплавка стали в 2014 г. составила 820 млн. тонн (+0,9% к 2013 г., что меньше ожидаемого) – это соответствует доле в 50% от мирового показателя.

По большинству прогнозов ожидалось, что в текущем 2015 году выплавка стали возрастет незначительно - до 1,662 млрд., но к 2020 году мировое производство стали увеличится до 1,814 млрд. тонн, т.е. относительно нынешнего уровня рост выплавки стали в мире составит около 12 % (Рис. 2). При этом 794 млн. тонн, т.е. где-то

половина мировой выплавки, будет приходиться на Китай. К 2030 г. ожидается производство стали в мире на уровне 2, 29 млрд. тонн.

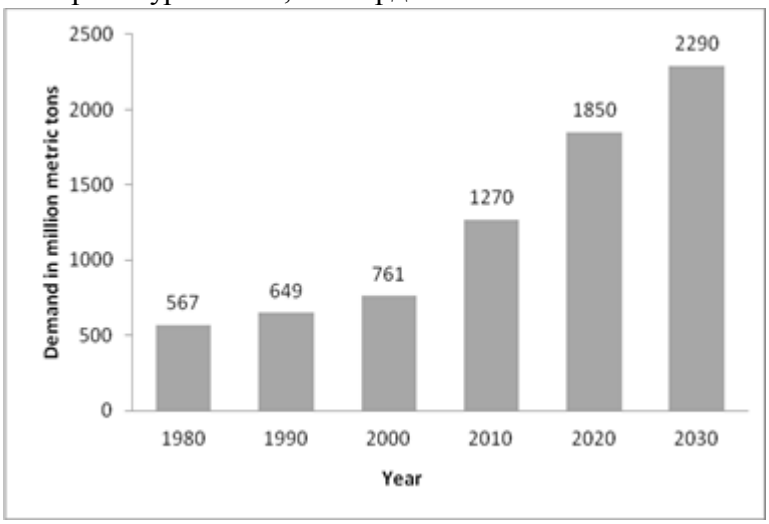


Рис. 2 – Прогноз мирового производства стали на 2020-2030 годы.

Интересный материал для размышления дают и следующие данные, приведенные на рис. 3, относительно изменения (вернее, увеличения) доли развивающихся стран в мировом производстве стали.

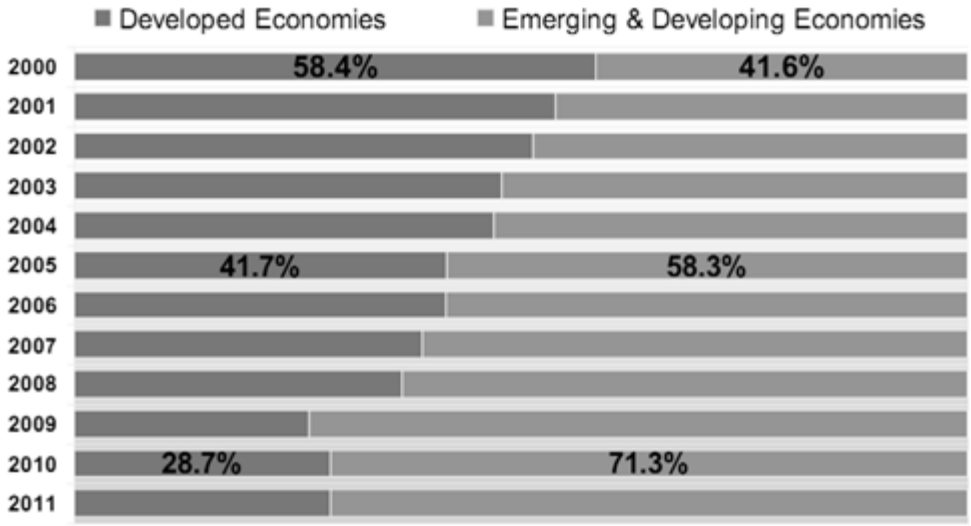


Рис. 3 – Региональные изменения в структуре производства стали в мире.

Уже сейчас в этих странах производится три четверти мировой выплавки стали; правда, в этих странах проживает и основное количество населения земного шара. Очевидно, что эти страны будут лидерами в производстве стали в ближайшие 5 лет. О Китае мы уже говорили выше, но в этой связи нельзя не отметить колоссальный ресурс Индии, численность населения в которой уверенно догоняет Китай. Планы Индии довести в самое ближайшее время производство стали до 200 миллионов тонн в год хорошо известны. Известны и проблемы, с которыми столкнулась эта страна при реализации этих планов, включая ограничения в возможности увеличения роста производства электроэнергии.

Очевидна также связь прогнозов по производству стали с аналогичными прогнозами в других секторах экономики, в частности, по производству и потреблению электроэнергии. Практически, энергетики ожидают такого же перераспределения производства и потребления электроэнергии в пользу развивающихся стран в самые ближайшие годы. Ожидаемый же рост производства электроэнергии почти совпадает с

ожидаемым ростом производства стали и прогнозируется, что к 2030 году выработка электроэнергии возрастет более чем в 1, 5 раза. На рис. 4 приведены в качестве примера данные фирмы Сименс по прогнозу производства электроэнергии по различным типам электростанций.

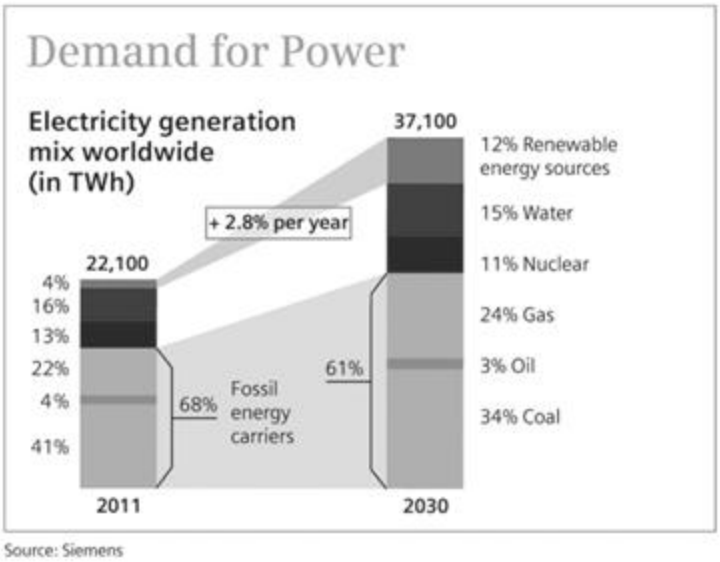


Рис. 4 - Прогноз роста производства электроэнергии в мире к 2030 г.

Перейдем теперь к анализу ситуации в металлургии Украины. Имея производственные мощности достаточные для производства стали на уровне 45-50 млн. тонн стали в год, развитую сырьевую и энергетические базы, в Украине по результатам прошлого 2014 года производство стали составило только 27,2 млн. тонн, что на 17,1% ниже соответствующего показателя за 2013 г. (Рис. 5).

Это, однако, оказалось достаточным для сохранения за Украиной по итогам 2014 г. десятого места в рейтинге мировых производителей металлургической продукции.

По-видимому, нет необходимости пояснять, что причиной прошлогоднего резкого падения объемов металлургического производства являются военные действия, которые протекают в настоящее время на юго-востоке Украины, где дислоцирована почти половина металлургических предприятий. Особенно обострилась ситуация, начиная с июля 2014 г.; в настоящее целый ряд предприятий в Донбассе остановлен практически полностью либо в несколько раз сократил объем выпуска продукции. Но только ли война является причиной наших проблем?

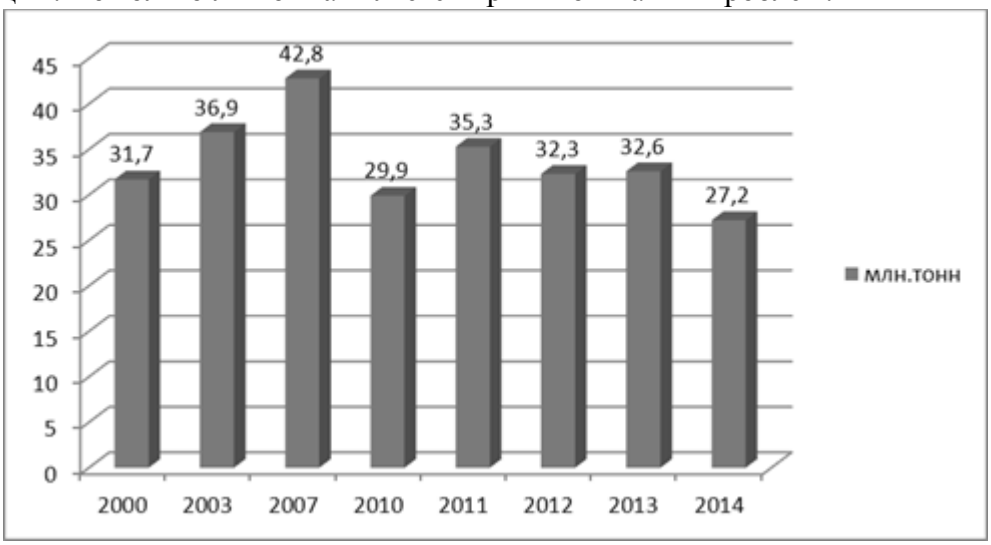


Рис. 5 – Динамика производства стали в Украине в 2000-2014 годах.

Анализ показывает, что даже и в «мирные» первые посткризисные годы, в отличие от зарубежных коллег, украинские металлурги не восстановили прежние объемы производства. ГМК Украины уже знал по 90-м годам, что такое масштабный спад производства - за годы независимости Украины объем выплавки стали снизился с 52 млн. тонн в 1988 г. до 22 млн. тонн в 1995 (это пик падения). Затем, за счет поддержки со стороны государства, ситуация в отрасли начала улучшаться, и с начала 2000-х отрасль из года в год наращивала объемы производства, до 42,8 млн. тонн в предкризисном 2007 году. Этому способствовало как улучшение конъюнктуры внутреннего рынка, так и, особенно, внешнего, к которому отечественный комплекс ГМК тесно привязан, из-за отсутствия стабильного спроса на металлопродукцию отечественным рынком. Грянул кризис 2008/9 годов – и новый глубокий спад до 29,9 млн. тонн стали в 2010 г. Далее, как показано на рис.5, небольшой подъем до 35,3 млн. тонн в 2011 г., и – пока в мирное время! – новое падение до 32,3-32,6 млн. тонн в 2012-2013 г.г.

Чтобы больше не говорить о не радующей производственной статистике, ряд цифр о работе отрасли в текущем 2015 году. За 8 мес. этого года в процентах к соответствующему периоду прошлого года добыча руды составила 97%, производство кокса – 70%, чугуна – 77%, стали – 76%, труб – 56%.

В условиях военных действий резко сократилась поставка углей на коксохимические предприятия - 71% поставок углей от прошлогоднего уровня при росте доли импортных углей в шихте для коксования с 48% до 62% (но при этом импорт углей из России снизился на 34%). Рост импорта готового кокса составил 78% и это также является прямым результатом остановки коксовых батарей на украинских КХЗ в восточном регионе страны.

При таких показателях объем выплавки стали может составить в этом году только 24-25 млн. тонн, т.е. мы вплотную приблизимся к критическому рубежу 90-годов.

Первой причиной этой ситуации следует назвать все же неблагоприятную конъюнктуру внешних рынков. Доля экспорта в общем объёме произведенной металлопродукции из года в год занимает в среднем 75-85%, а при этом доля полуфабрикатов в объёме этой экспортной продукции достигает 45%. Всё это делало и делает наш комплекс ГМК очень уязвимым от конъюнктуры мирового рынка стали и, естественно, от кризисных явлений мировой экономики, к которым привязан этот рынок.

Прошлый 2014 г. по фактическим результатам оказался хуже прогнозных для мировой металлургии – прогнозировали увеличение выплавки стали на 3,3%, а фактически этот показатель возрос только на 1,1% («недобрал» прогнозные показатели, прежде всего, Китай). За 8 мес. 2015 года мировое производство стали снизилось на 2,2%, в т.ч. у наших ближайших соседей по рейтингу ТОП-10 снижение выплавки стали составило в Германии – -16,3%, в Турции – -11,8%; недобрали и следующие за нами в рейтинге Тайвань и Мексика – собственно, это и позволило нам пока сохранить за собой последнее место в «десятке».

Осторожные эксперты сейчас говорят о прогнозе роста объема производства стали в мире уже на 2016 год на 1,4%.

Конъюнктура – это не только потребность, но и цены на те или иные виды продукции. По сравнению с докризисным июлем 2008 г., в июле 2015 г. цены на продукцию металлургов ниже более чем в 3 раза. С начала этого года падение экспортных цен составило 23% в долларовом эквиваленте. А вот внутренние цены возросли; на железорудное сырье – на 46%, ферросплавы – на 80-123%, кокс – на 119%, металлолом – на 45%, природный газ – на 67%, электроэнергия – на 37%.

Образно говоря, металлурги находятся «в вилке» между снижением цен на готовую продукцию и ростом себестоимости ее производства. Неудивительно, что по итогам 8 мес. 2015 г. финансовый результат до налогообложения по отрасли, был со знаком «минус», т.е. убытки, составили -14,3 млрд. грн, а невозврат НДС экспортерам – 3,7 млрд. грн.

Кроме проблем внешнего рынка с его неустойчивой конъюнктурой, нельзя обойти стороной проблемы, которые обусловлены, в первую очередь, структурным несовершенством и технологическим отставанием отрасли, неудовлетворительным техническим состоянием большинства основных производственных фондов, энергозатратностью производства. Эти проблемы технического характера, имеют относительно простое решение. А проблемы, на которые мы уже ссылались - неразвитость внутреннего рынка металлопродукции и зависимость комплекса от конъюнктуры мирового рынка, связаны с макроэкономическими процессами, происходящими в мировой экономике и связанной с ней отечественной; это мало зависит от металлургов и требуют решения на государственном уровне.

Главной проблемой, имеющей системное значение для развития ГМК, является высокая степень износа основных фондов и отставание технического уровня металлургического производства от лучших мировых достижений. Большинство металлургических предприятий длительные годы работали без проведения коренной реконструкции основного производства, внедрения современных энергосберегающих, экологически безопасных технологий. Это привело к сверхнормативному износу основных фондов (более 60%), низким качественным показателям и высокой энергоёмкости продукции. Уровень потребления сырьевых и топливно-энергетических ресурсов является индикатором состояния технологического оборудования и уровня технологических процессов, которые также напрямую связаны с уровнем вредных выбросов в окружающую среду. Считается, что сегодня, энергоемкость продукции металлургических предприятий Украины в 1,5-2,0 раза выше энергоемкости металлургической продукции стран Европы и мира [3].

Острота проблемы высокой энергоёмкости производства усилилась в последнее время с резким повышением цен на природный газ и электроэнергию, которые используются на всех металлургических переделах, и существенно влияют на себестоимость металлопродукции.

Значительные энергозатраты на стадиях производства стали и проката вызваны, прежде всего, большой долей производства стали мартеновским способом и низким процентом использования машин непрерывного литья заготовки (МНЛЗ). Оговоримся сразу, что все же за последние годы и здесь металлурги Украины добились определенных успехов, пусть и более скромных, чем наши российские соседи. Так, в 2014 году структура производства стали по видам выглядела следующим образом: конвертерная - 71%, мартеновская - 23%, электросталь - 6%. А еще недавно, на заре нашей независимости в 1991 году доля мартеновской стали составляла 55 %. В мире же в 2014 г. доля электростали составила 29%. Доля стали, разлитой на МНЛЗ в Украине, в 2014 году составила около 60% против 8% в том же 1991 году, а в мире – практически 100% стали разливается непрерывным способом.

Эффективным вариантом повышения энергоэффективности является частичная замена кокса и природного газа при выплавке чугуна пылеугольным топливом (ПУТ). Потребление ПУТ в мировой металлургии постоянно увеличивается, и эта тенденция является доминирующей во всех регионах мира. В Украине технология использования ПУТ внедрена в условиях Донецкого металлургического завода (пионеры этой разработки), МК им. Ильича, Енакиевском МЗ и ряда других предприятий, где уже построены или строятся соответствующие установки. Благодаря внедрению этой технологии расходы кокса сокращены с 550 кг до 470 кг и 100 кг ПУТ

(1 кг угля заменяет 0,8 кг кокса), расходы природного газа уменьшены приблизительно в 10 раз.

Современный уровень разработок показал, что наиболее рациональной технологической схемой в металлургии является использование непрерывных процессов. Сегодня технологические циклы производства чугуна, стали и проката разорваны между собой, что не позволяет создать единый технологический процесс. Фрагменты такого непрерывного процесса, объединяющего сталеплавильное и прокатное производство, уже успешно работают в мировой практике.

Эту схему используют на мини–заводах, производящих готовую продукцию из металлолома. Технологическая цепочка таких заводов состоит из электропечи и находящихся в одной линии установок непрерывной разливки стали и прокатного стана. Такая схема позволяет напрямую соединить прокатный стан с машиной непрерывной разливки и использовать перспективный непрерывный способ производства металлопродукции. Внедрение новых технологий с использованием современных технологических комплексов, которые объединяют машины непрерывной разливки стали с современным прокатным оборудованием, позволяет увеличить выход годного проката на 8-15% и сократить расход природного газа на 30-50 м³/т, снизить энергетические затраты и себестоимость по сравнению с традиционной прокаткой слитков.

Эффективность непрерывной разливки стали доказана мировой практикой черной металлургии, уже давно работающей по этой технологии. В современных условиях, когда усиливается конкуренции на мировых рынках со стороны стран Юго-Восточной Азии, Китая, Кореи, Латинской Америки, перевод на непрерывную разливку – одно из необходимейших условий сохранения позиций страны на мировом рынке.

За скорейший полный перевод на непрерывную разливку стали говорит и положительный опыт эксплуатации действующих в Украине МНЛЗ.

Анализируя вышеприведенное, нужно отметить необходимость кардинального изменения всей системы энергосбережения в металлургической отрасли. Отдельные шаги в этом направлении уже сделаны. Но этого явно мало, особенно в условиях прогнозируемого постоянного повышения цен на природный газ.

Успехи использования научных разработок в металлургии очевидны. Поиск путей решения проблемы энергосбережения в мировой практике привел к разработке более экономичных способов производства металлопродукции на всех переделах, в немалой степени с использованием разработок украинских ученых.

Только за последние 20 лет расход энергии на выработку 1 тонны готовой продукции в мире уменьшился на 17%, при этом значительные резервы заключаются в использовании вторичной энергии, теряемой в металлургическом производстве. Еще сто лет назад при создании металлургических предприятий ставилась задача обеспечить завод и инфраструктуру собственной электрической и тепловой энергией. По сути, шло создание прообраза энерго - металлургического комплекса будущего.

По современным представлениям перспективный металлургический завод может производить до 90% электроэнергии для собственных нужд, что позволит снизить закупки дополнительных энергоносителей, в 2 раза снизить энергоемкость продукции и в 3 раза уменьшить экологическое воздействие предприятия на окружающую среду.

Это же касается, в частности ферросплавных предприятий [4]. На рис. 6 представлены данные китайской компании Sinosteel по разработке новых эффективных видов оборудования для когенерации. Потери тепла с отходящими газами ферросплавных печей составляют 40–50 % (в зависимости от того, какого типа печь используется, – закрытого или полузакрытого) от электроэнергии, введенной в ванну печи. При этом теплотворная способность отходящих газов составляет 2400–2600 ккал/н. $м^3$.

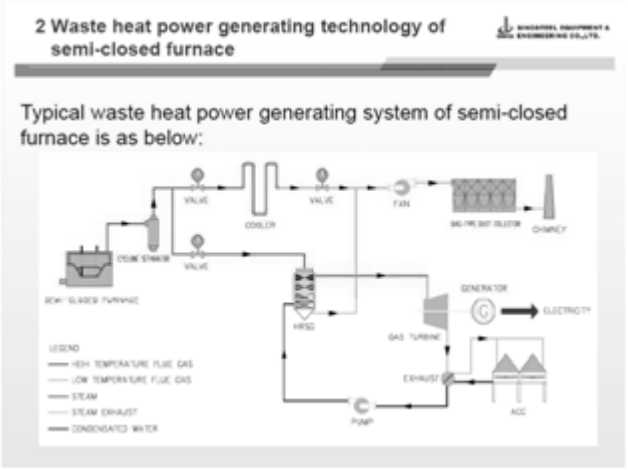


Рис. 6 – Схема утилизации тепла газов, отходящих от полузакрытой ферросплавной печи.

Разработанная компанией технология, предусматривающая применение котла-утилизатора, турбины и генератора, позволяет для печи с трансформатором мощностью 30 МВА вырабатывать 3,0–6,35 МВт электроэнергии, что обеспечивает до 10–20 % экономии затрат на энергоснабжение. В зависимости от вида печей и производимых сплавов срок окупаемости капитальных затрат на когенерацию составляет от четырех до шести лет. Таким оборудованием по проекту компании Sinosteel Equipment &Engineering Co уже оснащены пять печей, выплавляющих высокоуглеродистый феррохром: три печи мощностью по 37 МВА и две печи – по 45 МВА.

Нельзя не упомянуть и о таком важном направлении повышения энергоэффективности электросталеплавильного и ферросплавного производств, как перевод электропечей на постоянный ток или ток пониженной частоты. На Запорожском заводе ферросплавов, где это реализовано в одной из печей для выплавки марганцевых ферросплавов, в оборот вошел термин «ультранизкая частота».

Вернемся теперь к анализу показателей работы украинской ферросплавной промышленности, как составной части ГМК страны.

Динамика производства основных видов ферросплавов (силикомарганец, ферромарганец, ферросилиций, ферроникель) заводами в Украине в 2007 – 2014 годах показана на рис. 7.

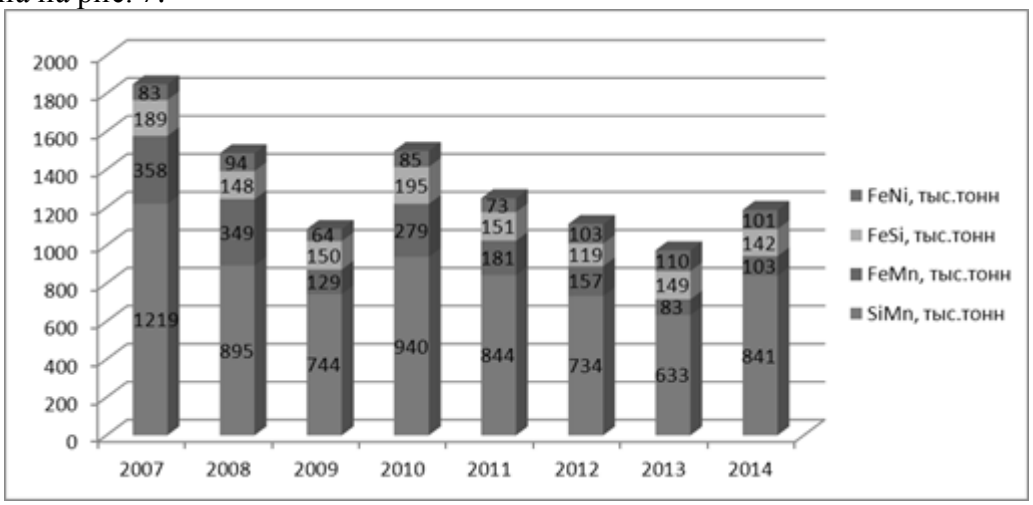


Рис. 7 – Динамика производства ферросплавов в Украине в 2007-2014 годах.

Как показано на рис. 7, на фоне вышеотмеченного падения в других подотраслях металлургии, производство ферросплавов в Украине в 2014 г. возросло по сравнению с предыдущим годом на 20,9% и составило по 4-м предприятиям (НЗФ, ЗФЗ, СЗФ и ПФНК) - 1188 тыс. тонн. Рост объемов производства по ферросплавной промышленности Украины имеет место, даже не смотря на практически остановку во 2-м полугодии Стахановского завода ферросплавов, расположенного в Луганской области.

Напомним, что, как и вся металлургическая промышленность Украины, в результате кризиса ферросплавная отрасль весьма значительно сократила объемы производства в 2008-2009 годах, после чего в 2010 г. объем производства ферросплавов почти достиг докризисного уровня. Однако, начиная с 2011 г., показатели выпуска ферросплавов предприятиями Украины вновь значительно уменьшились, тогда как в мире в эти годы ежегодно наблюдался примерно 3% рост объема производства ферросплавов (пропорционально росту мирового производства стали).

В 2014 г., впервые с докризисных времен, Никопольский и Запорожский заводы ферросплавов нарастили объемы производства. Побужский ФНК из-за возникших трудностей в обеспечении никелевой рудой вынужден был на 8% сократить выплавку ферроникеля. Расположенный на востоке Украины, Стахановский завод ферросплавов в 2014 г. сократил производство на 41% - до 91 тыс. тонн по сравнению с 153 тыс. тонн в 2013 г.

Следует отметить, что в отличие от докризисного периода (2003-2007 г.г.), возрастание объемов производства в ферросплавной отрасли, как и в ГМК Украины в целом, в послекризисный период не сопровождается улучшением финансово-экономических показателей работы предприятий. Причиной этого является то, что цены на ферросплавную, продукцию, как и продукцию металлургов, не достигли докризисного уровня, тогда как себестоимость продукции в силу многократно возросших расходов на сырье, электроэнергию и логистику уже превысила докризисные значения.

Для ферросплавной промышленности, потребляющей значительное количество электроэнергии, особое значение имеет уровень тарифов на электроэнергии. Так, в 2010 году, тарифы на электроэнергию выросли на 30,9% (повышались четыре раза), в 2011 году – на 21,4% (повышались восемь раз), в 2012 году – на 10,8 % (повышались четыре раза), с 1 января 2013 года электроэнергия для промпотребителей подорожала на 1%, а с 1 марта – на 3,8%; до конца 2013 г. рост тарифов составил еще 9,3%. Конечно, высокие цены и тарифы на электроэнергию негативно влияют на конкурентоспособность украинских ферросплавов на внешних и внутреннем рынке.

Ошибочная политика в вопросе ценообразования на электроэнергию и искусственно созданная убыточность ферросплавного производства и привели к существенному сокращению объемов производства ферросплавов на Запорожском и Стахановском заводах ферросплавов вплоть до почти полной остановки последних в конце 2012 г.г. Только подписание специальных Меморандумов на правительственном уровне позволила возобновить выплавку ферросплавов на этих заводах, начиная с марта 2013 г.

Аналогичная ситуация возникла в 2013 г. по Никопольскому заводу ферросплавов. Только после распространения на этот завод условий вышеотмеченного Меморандума, удалось предотвратить неизбежную остановку крупнейшего украинского производителя ферросплавов, однако объемы производства марганцевых ферросплавов на НЗФ в 2013 г., как показано выше, существенно снизились. Наоборот, в 2014 г. ситуация на НЗФ существенно улучшилась – выплавка силикомарганца возросла на 33%, а ферромарганца – на 46% по сравнению с 2013 г.

Кроме ПФНК, около 5 тыс. тонн ферроникеля получено в 2014 году суммарно различными предприятиями путем переплава никельсодерждащих отходов. Всего в

Украине в прошлом году в пересчете на никель выплавлено около 20 тыс. тонн ферроникеля различных марок – как «бедного», так и «богатого».

В 2014 г. украинскими предприятиями произведено 2,5 тыс. тонн «богатого» ферротитана с содержанием 70% титана – путем переплавки различных видов титансодержащих отходов. Впервые в последние годы на вновь введенных мощностях был начат выпуск ферротитана с базовым содержанием титана 35% алюминотермическим способом, с использованием ильменитовых концентратов украинского производства. Создано также производство ферромолибдена на электрометаллургическом заводе «Днепроспецсталь» в г. Запорожье.

В ограниченных количествах (периодически, по мере возникновения потребности и обеспечения сырьем) велась выплавка ферромолибдена, феррованадия, ферониобия и других ферросплавов «малой группы», главным образом на мощностях Донецкой химико-металлургической фабрики, действующей в составе Мариупольского металлургического комбината им. Ильича (п.г.т. Донское Волновахского района Донецкой обл.).

Практически все предприятия ферросплавной отрасли Украины ведут системную политику технического перевооружения и модернизации, целью которой является обеспечение достаточной конкурентоспособности продукции и расширение ее сортамента путем повышения энергоэффективности, внедрения новейших экологически чистых технологий, переработки и утилизации ранее накопленных отходов производства.

Произведена реконструкция большинства ферросплавных электропечей с установкой на них современного оборудования для газоочистки и пылеулавливания; большая часть уловленной колошниковой пыли и шламов возвращается на окускование (агломерация, окатывание или брикетирование) для повторного переплава.

Реализованы различные способы окускования мелких фракций ферросплавов, образующихся при их дроблении и сортировки – путем брикетирования или переплава в специализированных электропечах (дуговых или индукционных).

Мы попытались дать краткий перечень мероприятий, направленных на техническое перевооружение отрасли, что обеспечит выход украинской металлургии на современный уровень, с использованием энергосберегающих и экологически безопасных оборудования и технологий.

Реализация вышеизложенной программы технического перевооружения для украинского ГМК, с учетом достижений отечественной и мировой металлургической науки, естественно, требует привлечения финансовых средств и не малых. Если исходить из мирового опыта реализации программ обновления основных технологических процессов и оборудования в металлургическом комплексе, то на реализацию таких инвестиционных программ расходуется до 100 дол. США на тонну стали.

Нам, к сожалению, пока нечем похвастаться в привлечении инвестиционных средств для реализации программы реформирования отечественного ГМК. В Украине при износе основных производственных фондов на уровне 60-70% даже в «стабильном» 2008 году на цели технического перевооружения было израсходовано около 50 долл. на тонну стали. В 2010 году на обновление этих фондов было инвестировано всего 4.4667 млрд. грн. или около 20 дол. США на тонну выплавленной стали, а в прошлом 2014 году – еще меньше, 17 долл. С такими темпами финансирования мы, к сожалению, заведомо обречены на отставание.

Решение этой проблемы, как и проблемы перевооружения всей отечественной промышленности в целом, лежит в плоскости улучшения инвестиционного климата в стране, привлечения заёмных средств как отечественных так и иностранных банков. Но эта проблема имеет решение на политическом уровне, так как на законодательном уровне она, казалось бы, решена с принятием комплекса законов, направленных на

развитие отечественной экономики. Но эти законы, к сожалению, пока еще пробуксовывают из-за отсутствия политической воли к их реализации.

ВЫВОДЫ. Проанализирована ситуация с производством стали в мире и в Украине, причины спада выпуска металлургической продукции и вялой рыночной конъюнктуры во взаимосвязи с глобальными процессами в мировой экономике. Причиной падения производства в ГМК Украины в 2014 году являются военные действия в восточном регионе страны, где расположена основная угольная база и значительная часть металлургических предприятий.

Системное значение для отрасли имеют такие факторы, как высокая степень износа производственных фондов, значительное потребление энергоресурсов при недостаточном уровне инвестиций для модернизации и технического перевооружения отрасли.

По нашему мнению, все же можно создать условия, способствующие эффективному обновлению основных производственных фондов в металлургии с использованием энергосберегающего оборудования и технологий. При этом необходимо давать определённые преференции отечественным разработкам в этом направлении и отечественным производителям оборудования. Металлургия может продолжить играть роль локомотива для других секторов экономики страны.

Показана ситуация в ферросплавной промышленности Украины, где в 2014 г. увеличен на 20,9% объем выпуска ферросплавов, реализуются разработанные предприятиями программы технического перевооружения и модернизации, повышения энергоэффективности и ресурсосбережения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. - М. СП «Интерметинжиниринг». 1999. – 764 С.

2. Medovar L.B., Grischenko S,G., Stovpchenko G.P. a.o. On Probable Ways of Steelmaking and Ferroalloy Industry Development. // Proceedings of INFACON XIV. The fourteenth international ferroalloys congress. Energy efficiency and environment friendliness are the future of the global ferroalloy industry. May 31-June 4. Kiev. Ukraine, v. 2, v.p. 779-786.

3. Грищенко С.Г., Грановский В.К. Горно-металлургический комплекс Украины: показатели работы, проблемы и пути их решения.// Экология и промышленность. 2013. № 4. С. 4-8.

4. Грищенко С.Г. Будущее мировой ферросплавной промышленности: оптимизация сортамента, высокое качество ферросплавов, энергоэффективность и экологичность. //Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015. № 1 С. 6-12.

МИРОВОЙ ФОРУМ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (ПО МАТЕРИАЛАМ МЕЖДУНАРОДНОГО ФЕРРОСПЛАВНОГО КОНГРЕССА ИНФАКОН-14)

Грищенко С.Г. – *Председатель конгресса, Председатель Расширенного программного комитета ИНФАКОН-14, докт. техн. наук, проф.*; Куцин В.С. – *Сопредседатель Расширенного программного комитета ИНФАКОН-14, докт. техн. наук*; Гасик М.И. – *член Расширенного программного комитета ИНФАКОН-14, Академик НАН Украины, докт. техн. наук, проф.*, Кравченко П.А. – *Председатель Организационного комитета ИНФАКОН-14, Председатель Совета директоров УкрФА*, Дедов Ю.Б. – *Ученый секретарь конгресса ИНФАКОН-14, канд. техн. наук*

В июне 2015 года состоялось знаковое для мировой и украинской ферросплавной промышленности событие: в городе Киеве прошел очередной, четырнадцатый по счету, Международный конгресс ферросплавщиков.

Почетным Председателем конгресса ИНФАКОН-14 явился Президент Национальной академии наук Украины, Академик Б.Е. Патон.

ИНФАКОН - на английском языке NFACON, аббревиатура от International Ferroalloy Congress, т.е. Международный ферросплавный конгресс, за годы своего существования превратился в крупнейший форум мировой ферросплавной промышленности.

История конгрессов ИНФАКОН насчитывает уже более сорока лет [1].

В 1974 году Южно-Африканский институт горного дела и металлургии (SAIMM), Национальный институт металлургии ЮАР (MINTEK) и Ассоциация производителей ферросплавов (FAPA) инициировали проведение 1-го конгресса ИНФАКОН. В результате соглашения между национальными ферросплавными ассоциациями различных стран, подписанного на этом конгрессе, был учрежден Международный ферросплавный комитет (МФК, английская аббревиатура ICFA), главной задачей которого является дальнейшее развитие системы INFACON, обеспечение высокого научного и технического уровня докладов, сообщений и статей участников форума. Постоянный секретариат МФК размещен в офисе МИНТЕК – Национального института металлургии ЮАР в г. Йоханнесбурге.

Конгрессы ИНФАКОН проводятся каждые два-три года в различных странах мира, но в соответствии с нормами Устава МФК каждый третий/четвертый конгресс традиционно проводится в ЮАР, отдавая дань его учредителям.

Международные конгрессы ИНФАКОН стали местом встреч специалистов ферросплавной промышленности, позволяющими оценить уровень техники и технологии в процессах ферросплавных переделов, определить перспективные направления развития отрасли в целом и отдельных производителей в частности, получить наиболее полную и актуальную техническую и технологическую информацию, включая данные о теории и практике ферросплавного производства, новейших разработках в области технологического оборудования, электропечестроения, шлакопереработки, газоочистки, энергоэффективности.

Начиная с конгресса ИНФАКОН-12, состоявшемся в 2010 г. в г. Хельсинки [2], представители Украины, Казахстана и России впервые вошли в состав МФК и участвовали в принятии решений о месте проведения следующих конгрессов. На заседании МФК в июне 2013 г. в г. Алматы в ходе конгресса ИНФАКОН-13, по заявке Украинской ассоциации производителей ферроплавов (УкрФА) почетное право проведения конгресса ИНФАКОН-14 в 2015 г. было присуждено Украине, а местом проведения конгресса утвержден г. Киев. Конкурентами украинских ферросплавщиков при принятии этого решения были ферросплавные объединения из таких стран, как Китай, Южная Африка и Норвегия.

Предоставление УкрФА права на проведение конгресса ИНФАКОН свидетельствовало о серьезном авторитете ферросплавных предприятий Украины на мировом рынке, высоком уровне развития производственной базы ферросплавной отрасли, признанием достижений украинской фундаментальной и прикладной науки в сфере электрометаллургии ферросплавов. Для выпуска качественных и конкурентоспособных на мировых рынках ферросплавов в Украине есть все необходимые условия и возможности, а ферросплавная отрасль обладает достаточным заделом научно-технологических разработок, квалифицированными инженерно-техническими и рабочими кадрами.

Подготовка к проведению конгресса в Украине велась на протяжении двух лет и имела, по сравнению с предшествующими конгрессами, несколько отличительных особенностей

Прежде всего, во-первых, в рамках мероприятий по «большому» ИНФАКОНу было проведено 2 международные Молодежные ферросплавные конференции, участие в которых приняли аспиранты, молодые ученые и проектировщики, работающие по ферросплавной проблематике; молодые специалисты ферросплавных заводов и студенты профильных учебных заведений. Эти конференции с разрешения МФК получили статус «малых» или молодежных ИНФАКОНов. Молодежные конференции с большим успехом прошли в марте 2014 г. на базе Национальной металлургической академии в г. Днепропетровске и в марте 2015 г. на базе Национального технического университета «Киевский политехнический институт» в г. Киеве.

Состоялись конкурсы на лучшую молодежную работу по ферросплавной проблематике, победителям которых было предоставлено право на участие в «большом» ИНФАКОНе. Возможно, успешная практика проведения таких мероприятий с новым поколением ферросплавщиков станет традиционной для МФК.

Далее, во-вторых, наш Расширенный программный комитет принял решение выступить заказчиком для пленарных заседаний конгресса обзорных докладов у крупных ученых и международных организаций (например – Международного института марганца, Европейской ассоциация производителей ферросплавов, МИНТЕК в ЮАР, Химико-металлургического института в Казахстане и др.) по проблемным вопросам ферросплавной науки и практики, динамике и перспективам производства ферросплавов по регионам и видам, энергоэффективности и экологии. Как показал наш опыт, это решение явилось абсолютно правильным и будет также использовано в практике дальнейших ИНФАКОНов.

Наконец, в-третьих, тематика конгресса ИНФАКОН-14 формировалась в соответствии с его основным девизом – «Энергоэффективность и экологичнось – будущее мировой ферросплавной промышленности» (под таким же названием вышел и 2-х томный Сборник научных трудов конгресса, включивший 104 доклада его участников).

В конгрессе ИНФАКОН-14 в г. Киеве приняли участие и представили доклады 217 специалистов из 30 стран мира на всех континентах (Рис.1), перечисленных далее в порядке уменьшения количества участников: Украина, Южная Африка, Норвегия, Германия, Канада, Финляндия, Казахстан, Грузия, Китай, США, Австрия, Мексика, Турция, Словакия, Россия, Япония, Южная Корея, Франция, Индия, Австралия, Польша, Швейцария, Великобритания, Сингапур, Испания, Швеция, Ирак, Бельгия, Люксембург, Бутан.

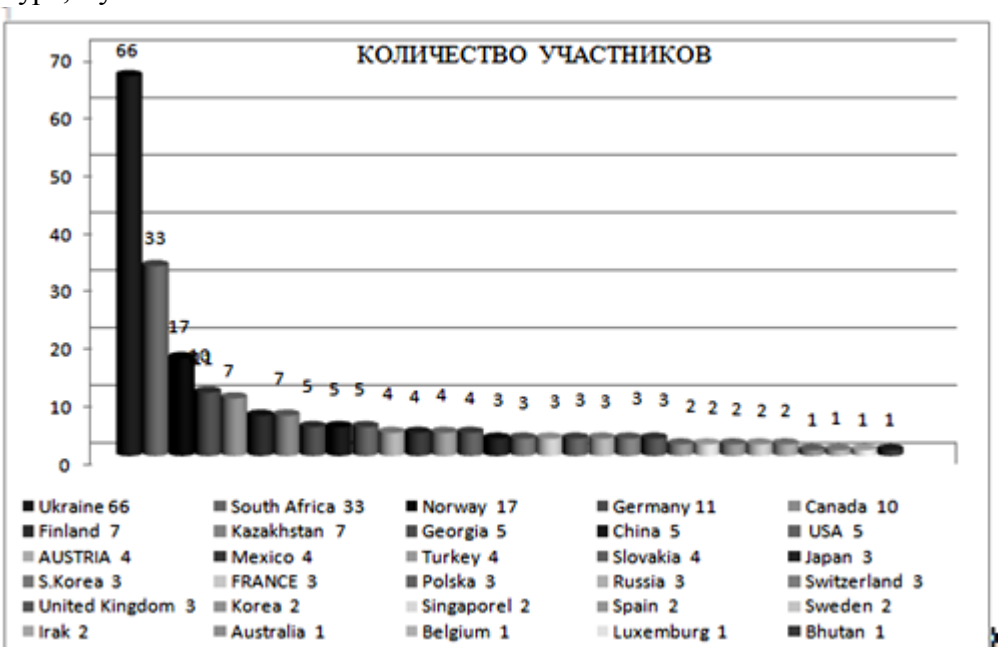


Рис. 1 – Распределение числа участников ИНФАКОН-14 по странам мира.

Участники Конгресса представляли ведущие научно-исследовательские и проектные институты, центры, высшие учебные заведения, горно-металлургические и ферросплавные предприятия, производителей оборудования для производства ферросплавов - всего 110 предприятий.

Напомним [3], что на предыдущем конгрессе в г. Алматы, было зарегистрировано более 300 делегатов (а с сопровождающими лицами – 480 чел.) из 36 стран мира. Сравнительно меньшее число гостей на конгрессе в Киеве, несмотря на проведенную Программным и Организационным комитетами и УкрФА большую подготовительную работу (это отметил и МФК), как мы считаем, связано с нынешней сложной ситуацией в Украине.

Это обстоятельство, однако, не повлияло на научную и техническую сторону конгресса, что видно из сравнения следующих данных. Расширенным программным комитетом ИНФАКОН-14 были рассмотрены и приняты к публикации 121 тезисы докладов авторов из 23 стран; фактически поступило и было опубликовано в Сборнике трудов конгресса ИНФАКОН-14 104 доклада (рис. 2). Для сравнения: количество работ в Сборнике трудов предыдущего конгресса составило 119; работы представлены авторами также из 23 стран мира.

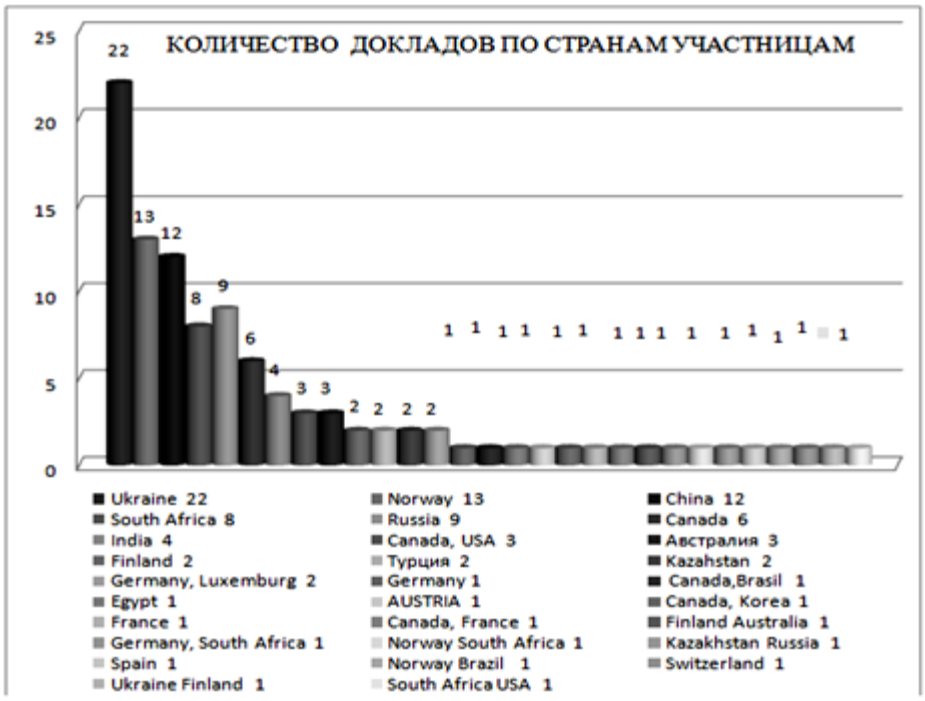


Рис. 2 – Распределение поступивших докладов по странам.

Тематика конгресса включала следующие направления:

- Фундаментально-теоретические аспекты ферросплавного производства (общие вопросы термодинамики и кинетики окислительно- восстановительных взаимодействий; фундаментальные исследования и разработки в области металлургии хрома, марганца, кремния и других ферросплавов; исследовательское оборудование и моделирование технологических процессов;

- Технологии рудоподготовки, производства массовых и рафинированных ферросплавов (по видам – хромистые, марганцевые, кремнистые и др. ферросплавы), лигатур и модификаторов; восстановители для ферросплавного производства;

- Основное и вспомогательное оборудование для производства ферросплавов, разработка и изготовление новых конструкций парка электропечей, в т.ч. агрегатов постоянного тока и ультранизкой частоты, и другого основного и вспомогательного оборудования; повышение стойкости футеровки печей, внедрение новых видов

огнеупорных материалов; эксплуатация и управление печными электродами; АСУТП ферросплавного производства и механизация трудоемких процессов; новые объемно-планировочные решения при проектировании объектов ферросплавного производства;

- Экология и охрана окружающей среды, переработка и утилизация отходов производства, включая ферросплавные шлаки, шламы и пыли, энергосбережение и повышения энергоэффективности ферросплавного производства; работа газоочисток ферросплавных печей; оценка и оптимизация экологических условий производства ферросплавов, средства для контроля состояния окружающей среды;

- Экономика, логистика производства и качество ферросплавов; перспективы производства новых видов ферросплавов, исходя из требований сталеплавильной отрасли; состояние и перспективы развития основных мировых рынков ферросплавов; ресурсно-сырьевое и энергетическое обеспечение; применение ферросплавов в сталеплавильном производстве, целесообразность организации производства новых видов ферросплавов, лигатур и модификаторов.

Распределение докладов по тематике представлено на рис. 3.

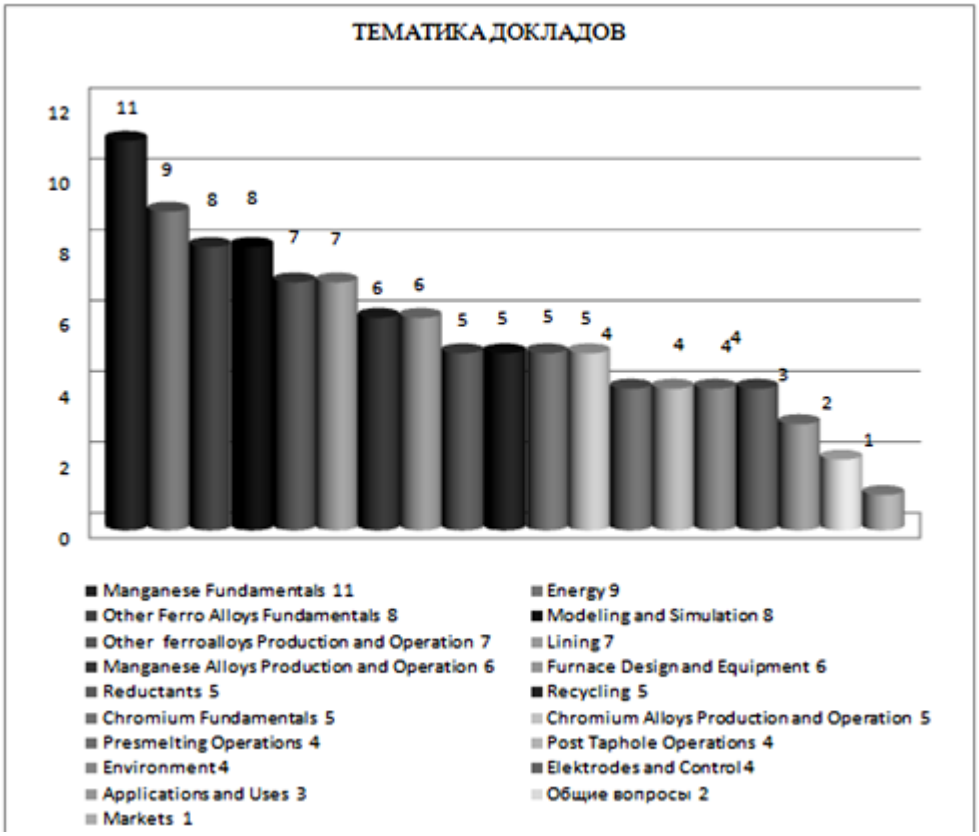


Рис. 3 – Распределение докладов по тематике.

Как видно из этих данных, на конгрессе традиционно широко представлены работы по теории и практике производства сплавов марганца, хрома, кремния, по конструкции печей и др.

С учетом количества поступивших докладов по указанным направлениям, была организована работа 15 секций конгресса, которые работали параллельно в 3-х залах: 1 – фундаментальные исследования в области металлургии хрома; 2 – то же – по марганцу; 3 – то же по кремнию и другим сплавам; 4 – производство сплавов хрома; 5 – то же – марганца; 6 – то же кремния и других сплавов; 7 - выпуск, разливка и фракционирование ферросплавов; 8 - конструирование печей и ферросплавное проектирование; 9 – моделированиеи подобие; 10 – ферросплавные восстановители; 11 – огнеупоры ферросплавных печей; 12 – охрана окружающей среды, 13 – энергоэффективность и энергообеспечение; 14 – конструкция и эксплуатация электродов; 15 – переработка и утилизация отходов производства (рециклинг).

Всего, с учетом пленарных заседаний, было доложено 72 доклада (на конгрессе в Алматы – 80); 4 доклада были представлены в качестве стендовых (постерных).

Авторами докладов были представлены результаты научных исследований, направленных на улучшение технологических процессов выплавки ферросплавов в электропечах переменного и постоянного тока, показаны результаты внедрения новых технических решений по повышению эффективности ферросплавного производства. Исходя из основного девиза конгресса ИНФАКОН-14, были широко освещены вопросы энергосбережения, снижения нагрузки на окружающую среду, охраны труда, повышения качества продукции.

Необходимо отметить, что все представленные работы (за исключением небольшого числа «чисто» теоретических разработок) ориентированы на решение актуальных проблем конкретных производств, а их авторы зачастую являются сотрудниками научных центров, созданных при крупных ферросплавных предприятиях, либо технических университетов.

В рамках Конгресса прошла специализированная выставка, в которой на 10 стендах приняли участие ведущие производители технологического оборудования: компания SMS – Group, HATCH, DNEPROHYDROMACH, VATVEDT, SOLWAY – Group, OUTOTEC и др.; выставка пользовалась заслуженным вниманием со стороны делегатов конгресса.

Для делегатов конгресса было организовано 2 технических тура. В техническом туре на Никопольский завод ферросплавов приняли участие 50 специалистов, которым была предоставлена возможность осмотреть плавильный участок цеха производства ферросплавов, дробильно-сортировочный комплекс по подготовке сортированных ферросплавов, контейнерный терминал завода и установку сепарации шлака в цехе вторичной переработки ферросплавной продукции. Побужский ферроникелевый комбинат в ходе технического тура посетили 20 специалистов, которые осмотрели трубчатую вращающуюся печь для подогрева никелевой руды, рудовосстановительную электропечь с ванной новой конструкции, участок конвертерного рафинирования и разливки ферроникеля.

Гостям конгресса была предложена обширная культурная программа, позволившая им ознакомиться с историческими памятниками столицы Украины - древнего города Киева, совершить прогулку на теплоходе по Днепру, послушать и посмотреть выступление ведущих национальных художественно-музыкальных коллективов, получить представление об украинской национальной кухне.

В целом, конгресс ИНФАКОН-14 прошел в созидательной творческой атмосфере, подготовка и организация конгресса, а также научный и технический уровень представленных докладов получили высокую оценку Международного ферросплавного комитета, делегатов, спонсоров и гостей конгресса.

На заседании МФК, состоявшемся в ходе конгресса, было принято решение о проведении следующего конгресса ИНФАКОН-15 в марте 2018 г. в г. Кейптауне, ЮАР. Новым Председателем МФК избран Родни Джонс (МИНТЕК, ЮАР), до этого ряд лет проработавший на должности Генерального секретаря этой организации.

Сделать полный анализ доложенных на конгрессе материалов предстоит еще в будущем. Но некоторые предварительные выводы могут быть сделаны уже сегодня.

Во-первых, перспективы развития мировой ферросплавной индустрии определяются, прежде всего, соответствующими трендами в «большой» металлургии, особенно в производстве качественных (специальных) сталей, потребляющем основное количество производимых ферросплавов.

Во-вторых, успехи или отставание производителей ферросплавов (как в отдельных компаниях, так и в разных регионах) тесно связаны с энергетическим фактором в связи с высокой энергозатратностью ферросплавных переделов.

Наконец, в-третьих, в последние годы во всех регионах мира на конкурентоспособность ферросплавного и горнорудного (сырьевого) производств существенное влияние оказывают состояние логистической системы (особенно степень развития портовой и железнодорожной инфраструктур) и уровень расходов на оплату труда, оборудование и вспомогательные материалы. Рассмотрим подробнее воздействие указанных факторов.

В 2013 г., по данным World Steel Association, в мире произведено 1,622 млрд. тонн стали, из них 779 млн. тонн (48 %) – в Китае. По большинству прогнозов выплавка стали возрастет до 1,662 млрд. тонн, в 2015 г. составит 1,635 млрд. тонн, а к 2020 г. мировое производство стали увеличится до 1,814 млрд. тонн. При этом 794 млн. тонн будет приходиться на Китай, т.е. относительно нынешнего уровня рост выплавки стали составит около 12 % (рис. 4).

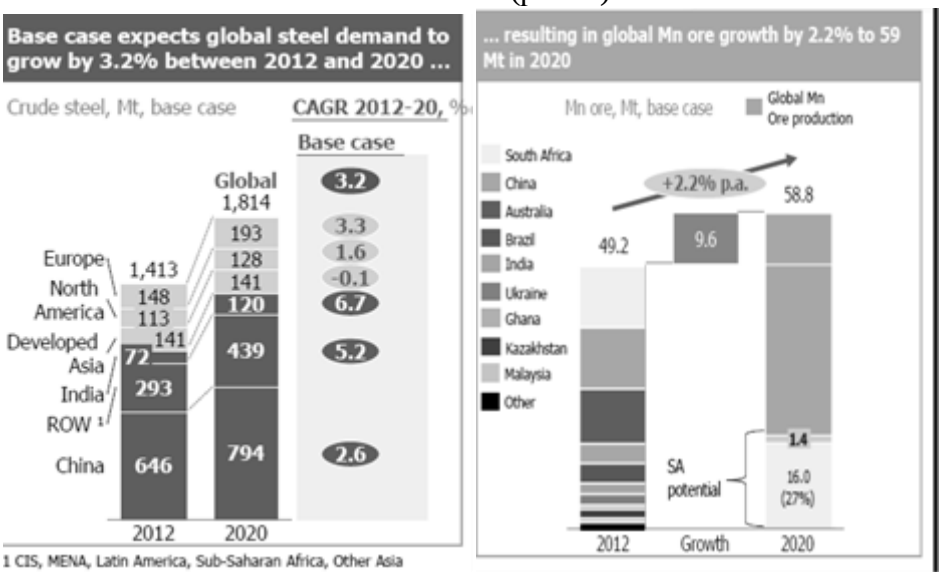


Рис. 4 – Прогноз роста объема производства стали к 2020 г. и потребности в марганцевой руде для выплавки ферросплавов.

Еще более значительно (примерно на 25 % по сравнению с аналогичным показателем 2013 г.) к 2020 г. увеличится выплавка легированных и специальных, прежде всего нержавеющих, сталей. К примеру, если в прошлом году в Китае было выплавлено 19 млн. тонн нержавеющей стали (из 36 млн. тонн мирового производства), то к 2015 г. планируется произвести уже 23 млн. тонн (на 21 % больше), а к 2020 г. – 27,7 млн. тонн (рост составит 8,7 млн. тонн, или 46 %, по сравнению с показателем 2013 г.). Таким образом, в рассматриваемый период объем выплавляемой в Китае нержавеющей стали будет ежегодно возрастать примерно на 8,4 % в то время как в США и в других регионах рост ее производства прогнозируется на уровне 4 %.

Рост объема выпуска стали, включая сталь специальных высоколегированных марок, влечет за собой необходимость в увеличении объема производства ферросплавов – хромистых, марганцевых, кремнистых, никелевых и др., включая ферросплавы т.н. «малой группы».

Связь объемов производства ферросплавов и стали в последние годы стала еще более очевидной, по мере развития технологий выплавки стали на мини - металлургических заводах электрометаллургическим способом, а также в связи с вышеотмеченным опережающим развитием выплавки высоколегированных специальных марок сталей, особенно в Китае.

На 1 тонну стали в среднем сейчас расходуется около 20 кг различных ферросплавов, из этого количества на феррохром приходится порядка 20%, ферросилиций – 18%, силикомарганец – 22%, ферромарганец высокоуглеродистый – 12%, рафинированные марганцевые сплавы и металлический марганец – 5%,

ферроникель – 4%, все прочие суммарно – 19%. Но при этом, выплавка 170 млн. тонн специальных сталей (20% от мирового производства) потребовала 35% всех потребленных ферросплавов, тогда как для выплавки 1440 млн. тонн рядовых марок сталей (соответственно 80% от мирового производства) потребовалось 65% всех потребленных ферросплавов.

На конгрессе прозвучали данные о том, что в 2013 г. в мире было произведено 62,3 млн. тонн различных ферросплавов, по сравнению с 58,5 млн. тонн в 2012 г.; рост объемов производства ферросплавов за последние пять лет составил 8,1%. Эти цифры, очевидно, включают в себя также производство металлического кремния, различных раскислителей (алюминиевые сплавы) и карбида кремния.

Значительное количество произведенных ферросплавов – это сплавы хрома и, прежде всего, высокоуглеродистый феррохром. Мировые производственные мощности по его выплавке рассчитаны на выпуск 13,7 млн. тонн феррохрома (данные за 2013 г.) и распределены следующим образом: 5,1 млн. тонн может производить Африка, 6,8 млн. тонн – Азия, включая Китай, 1,8 млн. тонн – Казахстан и Российская Федерация. При использовании этих мощностей на уровне 76 %, выплавка феррохрома всех марок составила в 2013 г. 10,4 млн. тонн. В частности, на долю Китая пришлось 39,4 % мирового производства феррохрома, ЮАР – 30 %, Казахстана – 11 %, Индии – 9 %.

ЮАР с 2012 г. утратила позицию мирового лидера по производству феррохрома: если в 2004 г. там было выпущено более половины мирового производства феррохрома, то в 2013 г. – только 28–32 %. Однако в 2013 г доля ЮАР в мировом выпуске хромитового сырья была по-прежнему высокой (47 %).

Лидерство в мировом производстве и потреблении феррохрома перехватил Китай: в 2013 г. там произведено 4,5 млн. тонн этого сплава (в основном из импортной руды) при потребности китайской металлургии примерно в 7,6 млн. тонн феррохрома. В том же году импорт хромитовой руды в Китай составил около 10 млн. тонн, из которых 60 % – это руда из ЮАР. Кроме того, Китай импортировал в 2013 г. около 2,2 млн. тонн феррохрома, из которых 66 % – это поставки из ЮАР.

Согласно прогнозам, в ближайшее время в Китае будет наращиваться объем выплавки феррохрома: в 2014 г. – до 4,8 млн. тонн, в 2015 г. – до 5,6 млн. тонн. Однако из-за возрастающей потребности Китая в феррохроме ему все равно придется импортировать эту продукцию в объеме до 2 млн. тонн в год.

Между тем в последние годы конкуренцию ЮАР в поставках хромитовой руды и ферросплавов создает на мировом рынке Казахстан, поставляющий более качественную руду, – отношение в ней модуля хрома (Cr/Fe) составляет 3,2, в то время как в руде из ЮАР оно равно 1,3. В связи с переходом на отработку в ЮАР месторождения сравнительно бедных хромитовых руд UG2 (41 % Cr_2O_3) качество южноафриканского феррохрома ухудшилось: если в 2000 г. в сплаве было 65 % Cr, то в 2013 г. – не более 60 %

Марганцевые сплавы занимают ведущее место в общем объеме производства ферросплавов, и анализ перспектив их производства представляет особый интерес для отечественной ферросплавной промышленности и его сырьевой базы.

В 2012 г. мировой объем производства марганцеворудного сырья (по рудной массе) составил 49,2 млн. тонн (по рудной массе), а к 2020 г. он, по прогнозам, достигнет 58,8 млн. т, что будет вызвано необходимостью роста объема выплавки марганцевых ферросплавов в связи с прогнозируемым увеличением объема производства стали (см. рис. 1). Около 57 % всей руды, добытой в мире в 2013 г., переработано с получением марганцевых ферросплавов в Китае.

В ЮАР в 2012 г. получено около 12,5 млн. тонн марганцевой руды (25 % мирового производства) высокого и среднего качества. К 2020 г. предполагается увеличить добычу руды до 16 млн. тонн. Это соответствует росту на 27 % по

сравнению с существующим уровнем. В Австралии выпуск марганцевого сырья составляет более 20% мирового уровня, руда преимущественно экспортируется в Китай.

Экспорт марганцевой руды из ЮАР (также преимущественно в Китай) достиг в 2012 г. 8,9 млн. тонн; внутреннее потребление составило 3,6 млн. тонн. Всего же в Китай было экспортировано 18 млн. тонн марганцевой руды, из этого количества на ЮАР пришлось 31%, Австралию – 29%, Гану – 10%, Бразилию – 9%, Габон – 7%, Малайзию – 6%, прочие страны – 8%.

В 2013 г. в счете на марганец в рудной продукции ее мировое производство составило 18 млн. тонн, в т.ч. ЮАР – 4,44 млн. тонн, Китай – 4,14 млн. тонн, Австралия – 3,14 млн. тонн, Габон – 1,97 млн. тонн, Бразилия – 1,06 млн. тонн, СНГ – 1,07 млн. тонн, Индия – 0,74 млн. тонн, Гана – 0,53 млн. тонн.

В мире в 2013 г. было произведено 19,6 млн. тонн марганцевых ферросплавов (снижение по сравнению с 2012 г. на 7%), в т.ч. в Китае производство составило 12 млн. тонн (61,2% мирового объема). В настоящее время на долю Китая приходится 67% мировой выплавки силикомарганца, 53% - рафинированных марганцевых сплавов и 48% - высокоуглеродистого ферромарганца. Китай является бесспорным мировым лидером по производству электролитического металлического марганца – 1,1 млн. тонн в 2013 г. или 97% мирового уровня.

Объем производства марганцевых ферросплавов в ЮАР, втором мировом производителе этой продукции, составил 1,88 млн. тонн ферромарганца и силикомарганца, и ограничен высокой стоимостью перерабатываемой марганцевой руды. Как отмечалось в одном из докладов, если в основу расчетов себестоимости производства ферромарганца в ЮАР положить рыночную цену руды, то данный показатель составит 1000 долл. США (при поставках на условиях FOB). В этом случае производство сплавов оказывается убыточным. Южноафриканские производители ферросплавов выживают за счет внутрихолдинговых цен на марганцевую руду и ослабления национальной валюты – ранда.

В данной статье мы не приводим данные о выпуске марганцеворудной продукции и ферросплавов в Украине, сошлемся только на нашу последнюю статью / 4 / по данному вопросу. К сожалению, в силу ряда факторов Украина сейчас не является заметным игроком на мировом рынке ферросплавов. Только по одной позиции, а именно – экспорт силикомарганца, наша страна по итогам 2013 г. вошла в «десятку» крупнейших экспортеров.

Относительно производства кремнистых ферросплавов, можно привести следующие данные. В 2013 г. в мире производство ферросилиция всех марок составило 7,27 млн. тонн, из которых 4,8 млн. тонн было выплавлено в Китае (66% мирового объема). Характеристика производства металлического кремния выходит за пределы данной статьи. Упомянем только, что 64% мирового объема производства металлического кремния приходится на Китай, а его выплавка в последние годы возрастает примерно на 10,9% в год. 17% произведенного металлического кремния подвергается дальнейшему переделу на поликремний и монокремний – материалы солнечной энергетики; быстро растет также использование кремния для производства сплавов с алюминием, применяемых в автомобилестроении.

Расширение сортамента ферросплавного производства применительно к обеспечению потребности сталеплавильной отрасли связано, прежде всего, с выплавкой ферросплавов малотоннажной группы – сплавов никеля, титана, ниобия, молибдена, ванадия и феррованадия, ферровольфрама и др.

Хотя металлургический и ферросплавный мир, в основном, преодолели последствия кризиса 2008-2009 годов, на рынке малотоннажных ферросплавов (как, впрочем, и массовых ферросплавов) ценового восстановления не произошло, и по образному выражению одного из докладчиков «цены на рынке диктует покупатель, а не

продавец». На цены ферросплавов малой группы, включая ферроникель, значительное влияние оказывает стоимость сырьевых ресурсов, а цены на руду и условия ее поставок находятся, в свою очередь, под сильным влиянием политической составляющей. Яркий пример – недавние действия Правительства Индонезии, запретившего с января 2014 г. экспорт никелевой руды в необработанном виде, что создало серьезные затруднения для производителей ферроникеля в других странах, в т.ч. и для Побужского ферроникелевого комбината в Украине.

Отмечалось дальнейшее продолжение глобализационных процессов, с переходом от свободной конкуренции к доминированию, следствием чего, например в Европе, явилось сокращение ведущих игроков на металлургическом и ферросплавном рынках. В то же время на рынке в последние годы появился целый ряд новых ферросплавных компаний в странах, богатых на сырьевые ресурсы – Филиппины, Индонезия, Гватемала; пользуясь поддержкой местных властей, эти компании получают неплохую перспективу для развития и вхождения в пул мировых игроков.

Характерной в том плане является ситуация на рынке ниобия. Во-первых, этот рынок является одним из наиболее динамично развивающихся – в ближайшие несколько лет ожидается рост потребления ниобия для выплавки высокопрочных сталей строительного сортамента, автомобилестроения, нержавеющих сталей (совместное легирование с титаном и хромом), высокопрочных труб и сталей для изготовления специального оборудования. Отдельные авторы в этой связи называют ниобиевые стали, относящиеся к группе HSLA (от английской аббревиатуры High Strength Low Alloy Steel – высокопрочные низколегированные стали) даже «новой эрой» в производстве легированных сталей. Во-вторых, в настоящее время этот рынок практически монополизирован Бразильской компанией CBMM (84% мирового производства); остальной объем производства по 7-8% приходится на компанию ANGLO-AMERICAN (Бразилия) и IAMGOLD (Канада). Но, в-третьих, уже можно говорить о появлении в ближайшее время на этом рынке новой компании Cradle Resource Ltd, являющейся собственником крупнейшего месторождения ниобия Panda Hill в Танзании и ведущей ускоренное строительство горнодобывающих и плавильных мощностей.

Мировое производство и потребление ферониобия в 2013 г. составило около 80 тыс. тонн. В 2014 г. предполагается увеличение выплавки ферониобия до 83 тыс. тонн и в ближайшие пять лет рост может составить 4,9% ежегодно.

На мировом рынке (данные 2013 г.) реализуется около 80 тыс. тонн вольфрамсодержащей продукции, из которых на долю собственно ферровольфрама приходится около 20%, т.е. порядка 16 тыс. тонн. Крупнейшими производителями и экспортерами ферровольфрама являются такие страны, как Китай (экспорт в 2013 г. - 2,8 тыс. тонн), Вьетнам (2,2 тыс. тонн), Швеция (0,5 тыс. тонн). Содержание вольфрама в сплаве составляет обычно 75-85% (в сплаве шведского производства – более 90% вольфрама), сплав поставляется в виде кусков размером 80-100 мм, брикетов (40 мм) и окатышей (3-10 мм).

Вольфрам используется для выплавки, главным образом, инструментальных, в т.ч. быстрорежущих сталей, высокопрочных углеродистых сталей различного назначения; марочный сортамент этих сталей наряду с вольфрамом включает также молибден и хром.

По молибдену (ферромолибдену) отдельных докладов сделано не было (за исключением доклада по организации производства ферромолибдена на заводе «Днепроспецсталь» в г. Запорожье, Украина); отмечался только определенный параллелизм в росте его использования совместно с вольфрамом и никелем.

Потребность в никеле для выплавки специальных, прежде всего нержавеющих, сталей удовлетворяется главным образом за счет электролитического никеля, производимого на предприятиях цветной металлургии. В то же время, по мере развития

новых технологий в сталеплавильном производстве (комбинация в различных вариантах дуговых сталеплавильных печей и кислородных конвертеров), на рынке легирующих материалов появился новый никельсодержащий продукт, получивший название NPI (от английской аббревиатуры Nickel Pig Iron – никелевый чушковый чугун). Применение NPI является особенно эффективным при выплавке нержавеющей стали AOD- процессом.

Выше уже отмечались действия Правительства Индонезии, направленные на ограничение свободно экспорта из этой страны никелевой руды. Это связано со стремлением обеспечить конкурентные преимущества для производства в Индонезии ферроникеля, где в последние годы введены новые ферросплавные мощности. К действующим мощностям (82 тыс. тонн ферроникеля в год) будет добавлено еще 59 тыс. тонн, т.е. суммарно мощности по выплавке ферроникеля в Индонезии превысят 140 тыс. тонн в год.

Мировое производство и потребление ванадия в виде феррованадия составляет 86 тыс. тонн (данные 2013 г.). Отмечается непрерывный рост объема производства этого сплава: прогнозируется, что к 2020 г. этот показатель возрастет до 140 тыс. тонн. Основные производители феррованадия (по странам и регионам): Китай – 49,7% мирового производства, ЮАР – 13,9%, Россия – 7,8%, Европа – 6,7%. Северная Америка – 4,5.

Рост потребности в феррованадии связан с вышеотмеченным увеличением объема выплавки сталей группы HSLA, где используется 59% произведенного феррованадия; 31% потребляется в специальных сталях; 4% - комплексные высоколегированные т.н. «суперсплавы» (обычно вместе с титаном), 2% ванадия используется для получения литейных чугунов. 46% произведенного в мире ванадия потребляется в Китае, 17% - в Европе, 13% - в Северной Америке, 7% - в Японии, 6% - в СНГ и 3% - в Индии; другие страны – 8%.

72% феррованадия в мире производится из ванадиевого шлака; 19% - из первичной руды и 9% - из вторичного ванадийсодержащего сырья. Следует отметить, что как и в отношении других малотоннажных ферросплавов, продолжается активная геологическая разведка новых источников ванадийсодержащих руд. Так, в последние годы открыто и осваивается месторождение Windimura в Западной Автралии, где учтено 246 млн. тонн руды с содержанием 0,47% V_2O_5.

Завершая обзор докладов по малотоннажным ферросплавам, еще раз укажем на такую возрастающую в последние годы тенденцию в развитии сталеплавильного производства, как комплексное легирование и микролегирование не только специальных, но и низколегированных сталей группы HSLA. Все более широкое распространение получают новые марки сталей, где наряду с традиционными элементами – Mn, Si и Cr - включены также до 0,5% Ni, 0,5% Mo, 0,3% Nb и 0,3% V.

На объемы производства как массовых, так и малотоннажных ферросплавов оказывает существенное влияние энергетический фактор. При производстве ферросплавов в ЮАР, например, он имеет решающее значение в связи с существующими здесь (как и в Украине) высокими тарифами на электроэнергию для ферросплавных компаний. К тому же ЮАР испытывает серьезные трудности с обеспечением промышленных предприятий электроэнергией. В настоящее время ЮАР в плане обеспечения электроэнергией вернулась в 2008 год, когда приходилось периодически отключать промышленные предприятия, в т.ч. ферросплавные заводы, как крупных потребителей электроэнергии, от энергоснабжения.

Было отмечено, что в таких условиях производство ферросплавов в ЮАР становится коммерчески невыгодным, и страна фактически превращается в сырьевой придаток Китая, не выдерживая конкуренции с ним. По этой же причине строительство новых ферросплавных мощностей в ЮАР сейчас экономически нецелесообразно, что подтверждают следующие цифры: в период с 2007 по 2012 г. рост стоимости

электроэнергии для ферросплавных потребителей в ЮАР составил 64 %, а в Китае – только 18 %. Именно этот фактор более всего повлиял на снижение уровня использования производственных мощностей в ферросплавном производстве ЮАР с 90 % в 2004 г. до 63 % в 2012 г. (для сравнения: в прошлом году мировой показатель составил около 75 %).

На конгрессе докладчиками значительное внимание было уделено проблеме повышения энергосбережения и энергоэффективности, в т.ч. путем использования технологии когенерации. В зависимости от вида печей и производимых сплавов, срок окупаемости капитальных затрат на когенерацию составляет от четырех до шести лет. Таким оборудованием, например, по проекту компании Sinosteel Equipment &Engineering Co в различных странах уже оснащены пять печей, выплавляющих высокоуглеродистый феррохром: три печи мощностью по 37 МВА и две печи – по 45 МВА.

Большое внимание в докладах было уделено вопросам логистики. Так для ЮАР возможность развития добычи ферросплавного сырья, особенно на вновь вводимых в эксплуатацию месторождениях, сдерживается неразвитой инфраструктурой в малообжитых пустынных регионах, то есть отсутствием сети транспортных коммуникаций и недостаточной для наращивания экспорта пропускной способностью морских портов. Аналогичная ситуация существует и в странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки. Поэтому, по мнению докладчиков, этим странам наряду с энергетической программой необходимы специальные правительственные программы, направленные на решение указанной проблемы.

ВЫВОДЫ. Прогнозируемое к 2020 г. увеличение выплавки стали (в первую очередь высоколегированной и низколегированной стали группы HSLA) разных марок до 1,8 млрд. тонн потребует соответствующего увеличения выпуска ферросплавов и ферросплавного сырья.

Для достижения этих целей необходимо, прежде всего, решить вопросы энергообеспечения ферросплавных предприятий и повышения энергоэффективности ферросплавных переделов. В частности, можно воспользоваться рассмотренными на конгрессе предложениями по оснащению ферросплавных печей различных типов когенерационным оборудованием, позволяющим снизить расходы на электроэнергию на 10–20 %.

С учетом возросшей роли логистических факторов, необходимо уделить должное внимание действующей и вновь строящейся портовой и железнодорожной инфраструктуре

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Гасик М.И. Энергоэффективность и экологичность – будущее мировой ферросплавной промышленности (по материалам Международного ферросплавного конгресса ИНФАКОН-14). // Сталь. 2015. № 9. С.18-24.

2. Грищенко С.Г., Жучков В.И, Толымбеков М.Ж., Жданов А.В., Гасик М.М. Международный Конгресс ферросплавщиков. // Сталь. 2010. № 12. С.36-37.

3. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Кравченко П.А. Кудрявцев С.Л. Международные ферросплавные конгрессы ИНФАКОН: история с продолжением //Металлургическая и горнорудная промышленность.// 2013. № 6. С.29-30

4. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Кравченко П.А., Солошенко В.П. Кудрявцев С.Л. Ферросплавная промышленность Украины: состояние и перспективы развития. // Экология и промышленность. 2013. № 3. С.4-9.

УДК 669.168(574)

ФЕРРОСПЛАВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАЗАХСТАНА И ПУТИ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ОТРАСЛИ

М.Ж. Толымбеков
Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда, РК

Ферросплавная отрасль Казахстана занимает лидирующее положение не только в СНГ, но и в мире, и с каждым годом идет наращивание объемов производства массовых сортов сплавов. Ежегодно проводятся модернизации действующих печных агрегатов и вспомогательного оборудования, включая, строительство газоочистных сооружений.

Кроме модернизации существующих производственных мощностей начато строительство уникального цеха по выплавке углеродистого феррохрома на печах постоянного тока. Печи постоянного тока в количестве 4 штук установлены в новом 4-ом цехе Актюбинского завода ферросплавов. Мощность трансформатора печи 2 х 59 МВА. Номинальная мощность 72 МВт. Печь герметичная и имеет диаметр графитового электрода 750 мм, а также оснащена 4 летками по две - для шлака и металла. Используется мелкая хромитовая руда фракцией 0-10 мм. Все компоненты шихты также имеют фракцию 0-10 мм. Флюсами служат боксит и кварцит. В качестве восстановителя используется спецкокс и антрацит. Суммарная годовая производительность всех печей составит 440 тыс. тонн.

Введение новых мощностей позволит Казахстану довести годовой объем производства ферросплавов более чем 2 млн. тонн.

Фактический объем производства ферросплавов по Республике Казахстан составил в 2014 году 1515 тыс. т, из них 1 482,7 тыс. т производится предприятиями АО «ТНК «Казхром (таблица 1), 32,0 тыс. т ферросиликомарганца выплавляется на ТОО «Темиртауский электрометаллургический комбинат».

Таблица 1 - Объем и сортамент производства АО «ТНК «Казхром»

Наименование	Объем производства, физ. т
Углеродистый феррохром	1132764
Ферросилиций	36
Среднеуглеродистый феррохром	20778
Низкоуглеродистый феррохром	14141
Ферросиликохром	136240
Ферросиликомарганец	178739

В небольших объемах начато производство ферросиликоалюминия в руднотермической печи РКО-9 МВА в условиях KSP «Steel» (г. Павлодар). В дальнейшем ФСА будет производиться на более мощной печи РКО-24 МВА.

Новым направлением ферросплавного производства Казахстана являются начатые работы по строительству и пуску новых заводов по выплавке металлургического кремния.

В 2007 году запущена руднотермическая печь с мощностью трансформатора 9,6 МВА для производства металлургического кремния с годовым объем производства 5000 тонн (г. Уштобе, Алматинская обл.) и с перспективой строительства 2-ой печи.

Заново запущен завод по выплавке металлического кремния в составе 2-х руднотермических печей с мощностью трансформатора 25 МВА каждая и производительностью 30 тыс. тонн в год. Проект ведется совместно с немецкой фирмой «ThyssenKrupp». В настоящее время его собственником является государственное предприятие ТОО «Tau-Ken Temir».

Одним из перспективных направлений в ферросплавной области являются исследования по расширению производства ферросиликоалюминия (ФСА).

В практике черной металлургии при производстве стали и специальных сплавов в качестве восстановителя и раскислителя применяют ферросилиций и алюминий в виде механической смеси. Для производства каждого из них требуется дефицитные материалы: кварцит, стружка металлическая, боксит и другие. Поскольку раскисление стали осуществляется механической смесью ферросилиция и алюминия, то значительная часть кремния и алюминия окисляется на поверхности жидкой стали кислородом воздуха и используется неэффективно.

Именно эта проблема обусловила поиск эффективных и дешевых способов получения из техногенных отходов (золы углей, отходов углеобогащения и угледобычи и т.д.) сплавов ферросилиция с алюминием, которые по составу соответствовали бы их механической смеси, используемой при раскислении стали. Наличие такого сплава наряду с его дешевизной обеспечивал бы низкий угар алюминия и кремния, более глубокую очистку стали от неметаллических включений, т.к. при взаимодействии сплавленного ферросилиция и алюминия с кислородом образуются жидкие алюмосиликаты, легко всплывающие из объема стали. Тогда как при использовании чистого ферросилиция и алюминия в объеме жидкой стали образуются тугоплавкие и трудно удаляемые из стали оксидные включения (кремнезем и корунд).

Химико-металлургическим институтом в течение последнего десятилетия с целью освоения производства ферросиликоалюминия (ФСА) были проведены работы по решению целого ряда сложнейших взаимосвязанных научно-технических задач:

- поиск техногенного сырья с заданными физико-химическими параметрами;
- термодинамическое изучение процесса получения ФСА как сложнейшую систему Fe-Si-Al-O-C, где протекает свыше сотни конкурирующих реакций в гетерогенной среде;
- определение сортамента ферросиликоалюминия;
- подбор видов и типов сырья для каждой марки сплава.

При этом на основе комплекса современных методов исследований (петрографии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и т. д.) было доказано, что наиболее экономичным исходным сырьем для получения ферросиликоалюминия служат углистые породы (отходы) припочвенной зоны угольных разрезов. Испытания показали, что эти углистые породы могут быть использованы без сложных рудоподготовительных операций. Они тугоплавки и особенность распределения в них углистых прожилок в теле минеральной части обеспечивает необходимую газопроницаемость слоя шихты в печи и фильтрацию отходящих газообразных субоксидов алюминия и кремния с довосстановлением их. Для сравнения ниже (таблица 2) представлены данные анализа трех представительных проб углистых пород различной зольности, взятых с раз личных горизонтов месторождений «Богатырь» и «Восточная», а также приведены данные по сырью месторождения «Сарыадыр».

Таблица 2 - Технический состав углистых пород и состав их золы

№ пробы	Технический состав, % по массе			Химический состав золы, % по массе			
	W^a	V^r	A^c	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_{общ.}$	P
Проба 1 «Богатырь»	1,35	14,0	81,58	55	32,8	3,4	0,05
Проба 2 «Восточная»	1,76	13,94	68,4	57	29,98	3,2	0,07
Проба 3 «Богатырь»	1,5	15,0	54,2	57,5	31,0/1	3,0	0,06
Проба «Сарыадыр»	1,8	22,0	41	62,5	>30,0	3,2	0,1

При высокотемпературном восстановлении шихты, состоящей из углистой породы и кварцита, необходимого для нейтрализации излишков углерода, в печи происходят одновременно многочисленные реакции восстановления, окисления, удаления газообразных продуктов.

В зависимости от физического состояния шихтовых материалов, их температуры и степени восстановимости, условно ванну печи можно разделить на ряд зон:

- зона твердых шихтовых материалов (500-1400 ºС);
- зона размягченных материалов (1400-1800 ºС);
- зона шлакового расплава (1800 – 2200 ºС);
- зона металлического расплава.

Благодаря полученным данным были в корне пересмотрены все технологические подходы к процессу получения ФСА в руднотермических печах. Практически все промышленные испытания на Аксуском (электропечь мощностью 1,2 МВА), Актюбинском (печь - 4,5 МВА) ферросплавных и на Уральском алюминиевом (печь - 7 МВА) заводах проводились с учетом этих данных и были направлены на поиск способов управления выше указанными явлениями. В результате установлены основные технологические параметры и приемы осуществления процесса получения практически всего сортамента ферросиликоалюминия от марок ФС45А10 до ФС65А20 из углистых пород Казахстанских угольных бассейнов (таблица 3), обеспечивающих легкоуправляемый ровный ход печных агрегатов с высокими технико-экономическими показателями (извлечениями кремния и алюминия до 93,8 и 82,8%, соответственно, приемлемым расходом электроэнергии в пределах 11,5-13,5 МВт·час на тонну металла.

Таблица 3 - Сортамент ферросиликоалюминия. Химический состав, %

Марка	Кремний	Алюминий	Сера	Фосфор	Марганец	Хром	Фракция, мм
	не менее		не более				
ФС65А10	60	7,5-12,5	0,02	0,02	0,4	0,4	по заказу потребителя
ФС65А15	60	12,5-17,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС65А20	60	17,5-22,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС55А10	50	7,5-12,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС55А15	50	12,5-17,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС55А20	50	17,5-22,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС55А25	50	22,5-27,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС45А10	40	7,5-12,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС45А15	40	12,5-17,5	0,02	0,02	0,4	0,4	
ФС45А20	40	17,5-22,5	0,02	0,02	0,4	0,4	

Впервые серийное производство ФСА было начато в 1998 году в условиях Экибастузского мини-завода в трех руднотермических электропечах с мощностью трансформаторов 1,2 МВА (1 печь) и 5,0 МВА (2 печи). Продукция мини-завода поставляется казахстанским и российским металлургическим заводам для обработки спокойных и низколегированных марок стали.

С целью подтверждения ранее полученных результатов в 2010 г. были проведены дополнительные испытания ФСА марок ФС45А15 и ФС65А20 на различных сталеплавильных заводах Казахстана, России и Турции.

Результаты по освоению сплава ФСА при выплавке стали в кислородных конвертерах, дуговых сталеплавильных печах малой, средней и большой емкости.

При раскислении конвертерной стали в АО «АрселорМиттал Темиртау» в кислородно-конвертерных печах (LD) емкостью 300 тонн расход ФСА составил 3,2 кг на тонну стали марки 3сп (RR) и 6,3 кг на тонну стали марки 09Г2С. При этом полностью заменили сплав марки ФС65 (Ферросилиций с 65% Si), расход которого

составлял 3,2 и 6,37 кг на тонну стали, соответственно. Расход слиткового алюминия при использовании ФСА составил 0,73 кг на тонну стали против 1,3 кг, то есть вдвое сокращен расход алюминия.

Данные по испытаниям сплава ФСА Российскими специалистами в электропечах садкой 6 и 25 тонн.

В РФ испытания по обработке стали в ковше проводились специалистами ЗАО «Ферросплав» (г. Челябинск) в условиях ЗАО «Механоремонтный комплекс» ОАО Магнитогорский металлургический комбинат (ДСП-64, ДСП-25), ЗАО «Омутнинский металлургический завод», ЗАО «Металлургический завод «Петросталь».

Проведены испытания ФСА марки ФС45А15 по техническим условиям СТ ТОО 38397431-001-2006 для раскисления металла в печи взамен ферросилиция марки ФС65, используемого в существующей технологии. Сравнительные и опытные плавки проводились на марках стали 15-35Л, 25Х7МФ, 35ХМФ, 09Г2С, Ст45. Анализ технологических параметров раскисления металла в печи с использованием ферросилиция ФС65 и ферросиликоалюминия ФС45А15 показал:

1. На ДСП-6 при раскислении стали в печи ферросилицием ФС65 усвоение кремния находилось на уровне 28-59% (среднее 44%), а ферросиликоалюминием - 73-84 (среднее 77%).

2. На ДСП-25 при раскислении стали в печи ферросилицием ФС65 усвоение кремния находилось на уровне 40-64% (среднее 55%), а ферросиликоалюминием ФС45А15 - 75-92 (среднее 83%).

3. Увеличение усвоения кремния и уменьшение количества кремнезема, переходящего в шлак, при использовании ферросиликоалюминия позволяет получать требуемую основность CaO/SiO_2 печного шлака (не менее 2,0) при сокращении расхода извести на 10-30%, по сравнению с текущей технологией.

4. В результате более глубокого раскисления металла ферросиликоалюминием в печи снижается расход чушкового алюминия АВ87 (87% А1 и 13% примеси) в ковше на выпуске на 0,2-0,3 кг/т стали.

Испытания на заводе «Colakoglumetalrgi» (Турция)

Партия сплава ФСА в количестве 20 тонн поставлена в Турцию г. Измет на завод «Colakoglumetalrgi» и испытана при выплавке стали в электропечи (ДСП) емкостью 300 тонн производства «Simens-FAI-Fuks». Проведено 30 плавок стали типа А400, А500, 6К40, СК50. При этом полностью заменили ферросилиций марки ФС65 (6,6 кг на тонну стали) и алюминий (0,3 кг на тонну стали), ранее подаваемые для снижения активности кислорода. Также с учетом кремния из ФСА при подаче в ковш сократили на 1,6 кг/т количество ферросиликомарганца. При этом уровень активности кислорода в стали, подаваемой на печь-ковш (LF) был ниже, чем при использовании ферросилиция и алюминия, что показывает на высокую раскислительную способность сплава ФСА. Подача ФСА в ковш при выпуске стали снизила активность кислорода на 100-120 ppm по сравнению с плавками, раскисляемыми с применением ФС65 и гранулированного алюминия, что позволило сократить количество раскислителей подаваемых при последующей обработке на печь-ковше (LF).

В связи с увеличением потребности в ФСА Правительством РК принято решение о строительстве ферросплавного завода в Карагандинском регионе с государственным участием.

В условиях нового завода планируется задействовать 6 руднотермических печей типа РКО-33 МВА, ввод которых будет осуществляться поэтапно.

Одним из новых направлений в ферросплавной отрасли является - марганцевая. В Республике Казахстан за время независимости сформировалась новая металлургическая отрасль - производство марганцевых ферросплавов, включающая полный производственный цикл от добычи марганцевых руд, их обогащения и

получения товарных марганцевых концентратов и выплавки из них ферросиликомарганца.

В настоящее время Казахстан прочно занял позиции по производству марганцевых ферросплавов, которые пользуются повышенным спросом на мировом рынке, как высококачественные с пониженным содержанием фосфора.

Как известно, Казахстан по запасам марганцевых руд занимает второе место в СНГ (после Украины), при этом более 70% объема запасов представлены железомарганцевыми разновидностями, которые непригодны для производства стандартных марок марганцевых ферросплавов.

Переработка железомарганцевых руд по действующим, стандартным технологиям невозможна из-за высокого содержания железа. При прямом переделе данных руд невозможно получить стандартные марки марганцевых сплавов. Исходя из данной ситуации, сотрудниками института разработаны два новых эффективных технологических процесса, позволяющих выплавлять стандартные марки марганцевых сплавов из железомарганцевых руд.

Разработан новый метод обжигмагнитной переработки железомарганцевых руд, включающий стадию восстановления железа газовыми углями месторождения Шубарколь и последующую магнитную сепарацию, позволяющую отделить восстановление до ферромагнитной формы железо от марганцевой части рудного сырья. Данная технология позволяет получать пригодный для ферросплавного производства марганцевый концентрат из железомарганцевых руд и параллельно выделять железорудный концентрат.

Сложность разрабатываемой технологии заключается в проведении восстановительного обжига таким образом, чтобы марганцевые минералы сохранили немагнитные свойства, а немагнитные минералы железа железомарганцевой руды были переведены в ферромагнитное состояние в виде металлического железа или магнетита (Fe3O4). Количество подаваемого восстановителя обеспечивает создание восстановительной атмосферы в печи, достаточной для восстановления минералов железа до магнетита и металлического состояния. Температура восстановительного обжига подбирается индивидуально к каждой разновидности железомарганцевой руды в зависимости от ее физико-химических свойств.

Главной задачей обжига железных руд является максимальный перевод рудной части в ферромагнитное состояние в виде металлического железа, магнетита или маггемита. Последующее применение магнитной сепарации позволяет отделить ферромагнитную рудную часть от пустой породы.

До настоящего времени систематические научные исследования с выдачей рекомендаций и созданием основ процессов магнетизации для обжигмагнитного селективного разделения минералов железа от минералов марганца применительно к железомарганцевым рудам не проводились, так как железомарганцевые руды относились к неперспективным рудам. К тому же при переработке железомарганцевых руд возникает ряд сложностей, связанных с многообразием железомарганцевых разновидностей (в Республике Казахстан известно до 100, а по некоторым данным 260 рудопроявлений марганецсодержащих руд).

В ходе проведения теоретических и экспериментальных исследований нами получены следующие результаты:

-На основе данных, полученных при проведении термодинамически-диаграммного анализа, построена диаграмма фазового строения четырехкомпонентной системы Fe-Mn-C-O и на базе которой определены оптимальные конечные фазовые области применительно к процессам обжигмагнитного разделения железо- и марганецсодержащих минералов.

-Установлено, что для температуры ниже 550°C оптимальной фазовой областью является Fe_3O_4-Mn_3O_4-E^3-Fe-C-MnO. Для температур выше 550°C

оптимальной областью представляется $MnO-Fe-C-E^{1}_{(750,\ 950,\ 1150)}$, соответствующая металлизирующему обжигу, и $Fe_3O_4-MnO-Mn_3O_4-E^{2}-E^{3}$, - соответствующая магнетизирующему обжигу (где реперные точки Е1, Е2,Е3 соотношение CO/CO_2 при различных температурах).

Проведены исследования в крупно-лабораторном масштабе по отработке полной технологической схемы от обжигмагнитного обогащения железомарганцевых руд, окускования полученных обжигмагнитных марганцевых концентратов методами агломерации и брикетирования, до выплавки ферросиликомарганца и высокоуглеродистого ферромарганца на рудно-термической печи с трансформатором мощностью 200кВА (таблица 5).

Наиболее эффективным процессом для вовлечения железомарганцевых руд в производство является их пирометаллургический передел в руднотермической печи с выплавкой богатого марганцовистого шлака (БМШ) и зеркального чугуна.

Таблица 5 – Химический состав металла и шлака полученные на крупно-лабораторной печи РКО-200 кВА

№	Выход металла, кг	Содержание, %								
		Металл		Шлак						
		Mn	Si	MnO	SiO_2	P	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3
Ферросиликомарганец										
1	8,87	66,05	16,8	8,23	44,61	0,01	0,42	23,04	2,09	19,57
2	10,79	69,76	16,95	8,44	41,38	0,011	0,51	18,61	2,09	19,94
3	10,18	68,89	17,3	8,44	41,38	0,011	0,51	18,61	2,09	19,94
4	6,16	66,93	18,47	8,02	35	0,068	0,47	21,01	3,82	23,08
5	6,85	76,74	14,25	6,12	31,82	0,051	0,38	18,77	3,34	25,28
	8,12	78,04	14,96							

В связи с чем, были проведены технологические испытания по утилизации в ферросплавной отрасли железомарганцевых концентратов месторождений Центрального Казахстана в два этапа, с принятием в качестве характерного образца железомарганцевых руд месторождения Ушкатын-1:

I. Выплавка БМШ (богатого марганцовистого шлака) и зеркального чугуна из железомарганцевого концентрата месторождения Ушкатын-1.

II. Варианты выплавки ферросиликомарганца из смеси БМШ и концентрата, а также из 100% БМШ.

Этап 1: Поскольку руды месторождения Ушкатын-1 относятся к железомарганцевым и непригодны для непосредственного применения в производстве стандартных марганцевых ферросплавов, кроме как в качестве добавки к агломерационной шихте для получения чугуна, то одним из способов обогащения данных руд в целях получения марганцевых ферросплавов может быть принят металлургический передел, позволяющий перевести железо в металлическую фазу с получением попутного чугуна и целевого продукта – марганцовистого шлака. Химический состав железомарганцевого концентрата Ушкатын-1 фракции 10-50 мм, в представленной для испытаний пробе был следующим: (в % по массе:) $Fe_{общ.}$ – 29,52; $Mn_{общ.}$ – 14,56; SiO2 – 11,72; Al_2O_3 – 3,0; CaO – 7,76; MgO – 0,12; BaO – 0,3; P – 0,13; п.п.п. – 10,6.

Технологические испытания по получению БМШ были проведены на руднотермической печи мощностью 200 кВА. После разогрева печи и выхода на режим был принят следующий состав шихты: 20 кг железомарганцевого концентрата; 3,0 кг кокса. Зольность кокса составляла 14,2%. В период выбора режима процесса расход кокса изменяли от 2,5 до 4,0 кг. Внешне процесс шел без образования свищей и выноса мелкой фракции, что позволит в дальнейшем использовать концентраты фракцией до плюс 3 мм. Плавки проводили в основном при напряжении 18 В. Для опробования возможности проведения плавок на повышенной ступени напряжения печь была переключена на 24 В. При этом поведение шихты на колошнике и ход плавки показали, что проплавку данной руды можно осуществлять на печах средней мощности (10-16 МВА), а для последующего передела марганцовистого шлака в печи более повышенной мощности. Всего было израсходовано 1800 кг концентрата и 270 кг кокса. Получено – 745 кг шлака и 540 кг чугуна. Расход материалов и электроэнергии на 1 г чугуна следующее: концентрат Ушкатын-1 – 3,35 т; кокс – 0,5 т; электроэнергия – 1,8-2,0 МВт. Выход БМШ 1,35-1,4 т/т чугуна. Технико-экономические показатели процесса приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Технико-экономические показатели производства БМШ и зеркального чугуна

Наименование показателя	Ед. изм.	Значение
Продолжительность работы	сут.	
Получено шлака/чугуна	кг	745/540
Мощность трансформатора	кВА	200
Напряжение	В	18
Расход материалов: Железомарганцевый концентрат кокс		 1800 270
Состав чугуна: углерод марганец кремний фосфор сера	%	 4,2 4,5 0,7 0,29 0,038
Состав БМШ марганец (общий) железо (общее) кремнезем глинозем оксид кальция оксид магния фосфор	%	 30,1 3,12 33,64 6,59 10,64 0,79 0,03
Основность шлака		0,31
Кратность шлака		1,35-1,4
Переход марганца в металл/шлак		9,2/79,8
Переход железа в металл/шлак		91/7,1

Этап 2: Полученный БМШ содержит марганец менее 30%, что в дальнейшем скажется на кратности шлака при выплавке ферросиликомарганца. При этом высокое содержание глинозема и оксида кальция также приведет к увеличению кратности шлака, что потребует поиски путей повышения содержания марганца в БМШ. Поэтому одним из вариантов улучшения характеристик БМШ (содержания марганца и соотношения шлакообразующих в нем) может быть выплавка его из концентратов Ушкатын-I в смеси с марганцевыми концентратами со сравнительно высоким

содержанием марганца, например, с содержанием марганца не менее 20% и железа в пределах 10-15%. Таким образом, в принципе получен товарный шлак, пригодный для производства стандартного ферросиликомарганца (таблицы 7 и 8).

Таблица 7 – Химический состав шихтовых материалов

Наименование материала	Компоненты								
	Mn	Fe	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	P	S	п.п.п.
Марганцевый концентрат Западный Камыс	33,1	3,32	14,21	1,83	10,4	0,1	0,051	0,0,6	13,7
Зола кокса	-	6,72	43,6	25,4	5,2	3,9	-	-	-

Таблица 8 –Результаты опытных плавок

	Шихта с содержанием 50%				Шихта с содержанием 100%			
Удельный расход материалов на 1 т ФСМ, т	Концентрат	БМШ	Кокс		БМШ		Кокс	
	2,0	2,0	0,71		4,1		0,6	
Химический состав полученного сплава, в %	Mn	Si	C	P	Mn	Si	C	P
	71,66	16,0	0,55	0,03	68,4	15,9	0,55	0,001
Степень извлечения марганца	75,6				75,8			
Химический состав отвального шлака, %	MnO	SiO2	CaO		MnO	SiO2	CaO	
	13,29	48,5	25,2		13,5	46,5	23,8	
Кратность шлака	1,03				1,24			
Основность шлака	0,52				0,51			

В целом, проведением технологические испытания по утилизации в ферросплавной отрасли железомарганцевых концентратов месторождений Центрального Казахстана установлено, что освоение технологии производства из железомарганцевых руд должна включать два этапа электротермического передела:

I. Выплавку БМШ (богатого марганцовистого шлака) и зеркального чугуна из железомарганцевого концентрата месторождения Ушкатын-1.

II. Варианты выплавки ферросиликомарганца из смеси БМШ и концентрата, а также из 100% БМШ.

Установлена также возможность совершенствования технологии ферросиликомарганца посредством использования в качестве восстановителя смеси кокса с высокозольным каменным углем.

Таким образом, проведенные испытания показали, что необходимо совершенствовать данные технологические процессы с достижением оптимальных параметров, что позволит вовлечь в ферросплавный передел железомарганцевые руды с выплавкой стандартной марки ферросиликомарганца.

УДК 541.11:536.1:669.046:187

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

М.М. Гасик[1], М.И. Гасик[2], Л.И. Леонтьев[3], В.Я. Дашевский[3], К.В. Григорович[3]
1 – Аалто университет. ЭСПОО, Хельсинки, Финляндия; 2 – Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина; 3 – ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, Москва

Металлургические шлаки являются сопутствующим продуктом плавки, образующимся в результате нагрева, плавления и сложного взаимодействия оксидов шихтовых материалов в процессе физико-химических превращений в металлургическом агрегате. На образование шлака оказывают влияние также зола используемого восстановителя, добавки металлургических флюсов и в некоторых случаях продукты износа футеровки металлургических печей. Для рафинирования жидкого металла часто применяют также синтетические шлаки, которые готовят до плавки и вводят в агрегат (печь, ковш) для ускорения шлакообразования или для специальной обработки металла (удаления примесей и неметаллических включений).

Металлургические шлаки и флюсы представляют собой многокомпонентные системы, в которых компонентами, определяющими состав шлаков, являются оксиды: основные (CaO, MnO, FeO, MgO), кислые (SiO_2, P_2O_5) и амфотерные (Al_2O_3, в зависимости от содержания остальных оксидов играет роль основания или кислоты). Кроме них в шлаках присутствуют в бóльших или меньших количествах сульфиды MnS, CaS, в ферросплавных шлаках оксиды TiO_2, Cr_2O_3, V_2O_5 и др., а в специальных флюсах для сварки и электрошлакового переплава фторид CaF_2. Шлаки и флюсы играют важную роль в физико-химических процессах металлургического производства и сварки – они очищают металл от нежелательных примесей и предохраняют от вредного воздействия газовой среды.

Несмотря на огромное количество исследований, структура оксидных расплавов весьма сложна и продолжает оставаться дискуссионной. По современным представлениям, жидкие шлаки представляют собой олигомерно-ионные расплавы, степень полимеризации которых в большей степени зависит от отношения SiO_2/MeO при прочих равных условиях. При этом отношении порядка 2-х, каждый тетраэдр SiO_4^{4-} имеет один не поделённый угол, т.е. способствует формированию структуры бесконечной плоскости тетраэдров. При соотношении порядка 1-го, структура склонна к образованию бесконечных цепей тетраэдров. При понижении отношения сеть тетраэдров разрывается с образованием сначала фрагментов (колец) и затем дискретных кластеров кремнезема.

Предполагается, что фосфатный ион (PO_4^{4-}) может легко замещать кремний в структуре тетраэдров, в то время как алюминат-ион (вследствие своей амфотерности) может как стабилизировать силикатную сеть (с образованием AlO_4^{5-}), так и разрушать ее (при высокой основности). Влияние фторидов обычно предполагается аналогичным влиянию алюминатов при высокой основности, т.е. ведущее к разрушению силикатных сетей ($Si_2O_7^{7-} + F^- \rightarrow SiO_4^{4-} + SiFO_3^{4-}$), хотя продолжает неясным оставаться как этот механизм, так и эквивалентность фторосиликат-иона силикатному тетраэдру.

В эту схему, тем не менее, не попадают расплавы, вообще не содержащие силикатов (например, флюсы $CaO\text{-}CaF_2\text{-}Al_2O_3\text{-}FeO$), которые формально нельзя описать силикатной олигомеризацией. Поскольку структурные параметры расплава сильно меняются с температурой, это влечет изменение всех теплофизических свойств.

Основные физические свойства шлаков связаны с процессами переноса (транспортными явлениями): диффузией (массоперенос), вязким течением (перенос

массы и момента движения), электропроводностью (перенос заряда). В связи с этим актуальной является задача предсказания свойств шлаковых расплавов, так как это определяет ход практически всех известных металлургических процессов.

Вязкость оксидных расплавов. Обзор современных моделей вязкости шлаковых и флюсовых расплавов приведен в работах [1, 2]. Зависимость вязкости (как и многих других кинетических процессов) от температуры может быть описана простым уравнением Аррениуса, остающимся наиболее употребительным в литературе:

$$\ln\eta = \ln A + \frac{E}{RT}, \qquad (1)$$

где учитывается, что вязкое течение является термически активированным процессом. Однако это уравнение не принимает во внимание, что ионный состав шлака меняется с температурой (соотношение фракций ионов и ионных комплексов зависит также и от состава газовой фазы, в частности кислородного потенциала). Для более широкого интервала температур было экспериментально отмечено, что энергия активации вязкого течения, определяемая по уравнению (1) не остается постоянной. Другая температурная зависимость была выражена измененной формулой Аррениуса для вязкого течения

$$\ln\eta = \ln A + \ln T + \frac{E}{RT}. \qquad (2)$$

Во многих практических случаях (ограниченность интервалов температур существования гомогенного оксидного расплава, погрешности измерений вязкости расплавов) оба уравнения эмпирически описывают результаты достаточно удовлетворительно, хотя и не дают ответа на вопрос, почему расплав того или иного состава имеет ту или иную энергию активации. Поэтому уравнения Аррениуса в таком виде не позволяют предсказывать вязкость оксидных расплавов произвольного состава.

Множество различных теоретических моделей было предложено для описания и предсказания вязкости шлаков. Их условно можно разделить на эмпирические (включая статистические), структурные и термодинамические модели. Однако точность всех известных моделей сильно зависит от рассматриваемого диапазона вязкости и температуры, а также состава шлака. Наилучшие модели имеют точность ±25%, наиболее часто используемые модели рассмотрены ниже.

Модель Иида и др. [3] предполагает, что расплав основан на олигомерной силикатной матрице, структура которой учитывается безразмерным параметром силикатно-подобных сетей

$$\phi = \ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^2; \quad \eta_0 = \sum_i \eta_0(i) X_i, \qquad (3)$$

где η – вязкость шлака; η_0 – вязкость расплава такого же формального состава, но не образующего сетевых структур; $\eta_0(i)$ – вязкость чистых оксидов; X_i – мольная доля оксидов i в шлаке. Эти величины рассчитывают по методу, использующему предположение о корреляции вязкостей в бинарных системах с линиями ликвидус этих систем

$$\eta_0(i) = 1{,}8\cdot10^{-7}\frac{\sqrt{M_i T_m(i)}}{\sqrt[3]{V_m^2(i)}}\exp\left(\frac{H_i}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_m(i)}\right)\right); \qquad H_i = 5{,}1\cdot\left(T_m(i)\right)^{1{,}2} \qquad (4)$$

где M_i – молярная масса оксида i; $T_m(i)$ – температура его плавления и $V_m(i)$ – молярный объем при этой температуре. Модельные параметры опубликованы для систем, содержащих SiO_2-Na_2O-CaO-FeO-Al_2O_3-K_2O-Li_2O-PbO-B_2O_3-TiO_2-MgO-MnO-Fe_2O_3, и проверены для многих доменных шлаков, флюсов и оксидных расплавов, образующихся из золы металлургического кокса. Модель Иида достаточно сложна и

требует использования индекса основности для корреляции рассчитанных параметров с другими данными.

Модель Королевского технологического университета (Стокгольм) использует подход к суммированию энергии активации вязкого течения [4]

$$E^* = E_{mix} + \sum_i E_i^* X_i \qquad (5)$$

где E_i * – энергия активации вязкого течения чистого компонента в жидком состоянии. В настоящее время модель работает удовлетворительно только в системах SiO_2-CaO-FeO-Al_2O_3-MgO-MnO, и очевидным ее недостатком является отсутствие опубликованных параметров, т.к. они каждый раз определяются из термодинамических баз данных.

Модель Рибо [2] основана на уравнении Вейнманна-Френкеля, коэффициенты A и B которого статистически коррелируют с химическим составом шлака, условно разделенном на пять групп:

«SiO_2»: $SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2 + ZrO_2$
«CaO»: $CaO + FeO + MgO + B_2O_3$
«Al_2O_3»: Al_2O_3
«Na_2O»: $Na_2O + K_2O$
«CaF_2»: CaF_2

с указанными в статье [1] численными соотношениями. Несмотря на популярность, эта модель не работает правильно даже в таких простых системах, как SiO_2-CaO-Fe_2O_3 и SiO_2-FeO-MnO-Fe_2O_3.

В работе [2] приведена сравнительная таблица этих и других моделей. В качестве недостатков отмечаются применимость моделей только для определенных систем, в узком диапазоне составов и температур, необходимость дополнительных модельных параметров (конфигурационной энтропии, взаимодействия ионных пар и пр.).

Таким образом, в настоящее время не существует сбалансированного и научно обоснованного модельного подхода к описанию вязкости сложных оксидных расплавов.

Электропроводность оксидных расплавов. Электрическая проводимость шлаковых оксидных расплавов является критической для корректного проведения процесса получения ферросплавов, проведения электрошлакового переплава, выплавки сталей и сплавов в электропечах и качества сварки под флюсами. Известно, что электропроводность, как и вязкость расплавов, зависит от температуры нелинейно и обычно описывается уравнением Аррениуса (1) для электропроводности.

Также как и для вязкости, для описания электропроводности шлаков в свое время были предложены различные теоретические модели. Эти модели можно условно разделить на две группы: основанные на представлении шлака как ионной жидкости (электролита) либо на упрощенных феноменологических соотношениях. В ряде моделей постулируется наличие некоторых ионных радиусов и определенных валентностей, что не всегда имеет экспериментальное подтверждение. Как упоминалось выше, силикатные расплавы, какими в большинстве случаев являются шлаки, имеют тенденцию к образованию силикатных сеток с различной степенью олигомеризации, и поэтому для них сложно установить понятие «средней частицы».

Например, для шлаковых расплавов на основе системы MnO-SiO_2-CaO предлагалось использовать «эквивалентную электропроводность» Λ [5], связанную с фактической удельной электропроводностью χ соотношением

$$\Lambda = \frac{\chi V_m}{2(1 - N_{SiO_2})}, \qquad (6)$$

где V_m – молярный объем жидкого шлака, м^3/моль; N_{SiO_2} – мольная доля SiO_2. Использование этого уравнения основано на предположении, что электропроводность шлаков этой системы в основном определяется катионами Ca^{2+} и Mn^{2+}, откуда число валентности 2 в уравнении (6). Оксид кремния предполагался присутствующим в виде комплексных форм типа SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$ и др., и их эффект влияния на электропроводность был исключен из модели без подробных объяснений [6]. Величины Λ, показанные в работе [5], имеют существенную нелинейность от содержания SiO_2 или от соотношения $N_{MnO}/(1-N_{SiO_2})$.

Однако последующий анализ [7] не подтвердил подобных зависимостей удельной электропроводности ни от концентрации, ни от термодинамических функций расплавов. Также остается неясным, насколько предположение об эффективной валентности катионов Me^{2+} соответствует действительности во всем диапазоне исследованных концентраций и температур. Известно, что эффективные заряды и числа переноса в электролитах могут иметь различные значения при соблюдении условия электронейтральности среды. Как и для вязкости, для предсказания поведения электропроводности сложных оксидных расплавов в настоящее время нет надежных и обоснованных моделей.

Исследования зависимостей вязкости и электропроводности. Представляет теоретический и практический интерес рассмотрение безмодельного математического анализа экспериментальных данных для жидких шлаков в широком диапазоне концентраций. Во многих случаях экспериментальные и модельные данные имеют высокую размерность (большое количество переменных) и обычно представляются в табличном виде. В этом случае нелегко визуально обнаружить закономерности между параметрами и оценить влияние различных факторов. Использование многозадачной оптимизации и поверхности отклика (метамоделирование) позволяет оценить экспериментальные данные более адекватно и сделать правильные предсказания поведения свойств шлаков без использования различных гипотез о строении шлаковых расплавов и их взаимодействия.

В настоящей работе рассматривается такой подход к анализу вязкости и электропроводности шлаков, который не привлекает изначально постулированных моделей или предпосылок. Практическая значимость такого подхода заключается в получении адекватной оценки конечного результата (величины вязкости и электропроводности), как функции состава шлака и температуры, но без привлечения каких-либо промежуточных гипотез, адекватность которых не может быть подтверждена с достаточной степенью достоверности. Этого можно достичь, если имеется достаточное количество табулированных экспериментальных данных, которые можно обработать новыми математическими методами.

Экспериментальные данные по вязкости шлаковых расплавов различного состава (ферросиликомарганца, низкоуглеродистого феррохрома, ферромолибдена, синтетических флюсов) по данным [6 – 11] суммарно приведены в работе [12, табл. 1], где также указаны значения энергии активации (E, кДж/моль) и предэкспоненциального фактора ($\ln A$) по уравнению Аррениуса (1). Построенный график зависимости предэкспоненциального фактора от энергии активации показывает хорошую линейную корреляцию независимо от состава шлака (рис. 1). Интересно, что шлаки с высоким и низким содержанием SiO_2, FeO, MnO, CaF_2 и серы, как и шлаки, вообще не содержащие этих компонентов, описываются одной и той же зависимостью.

Для случая электропроводности была проанализированы системы MnO-SiO_2-CaO [6, 7], шлаки производства низкоуглеродистого феррохрома MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaO-Cr_2O_3-FeO и бинарные титанистые шлаки систем Na_2O-TiO_2, FeO-TiO_2, MgO-TiO_2. Для электропроводности зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации также показывает хорошую линейную корреляцию независимо от состава

шлака и отношения компонентов в нем (рис. 2), в отличие от вязкости (рис. 1), в данном случае наклон кривой положительный.

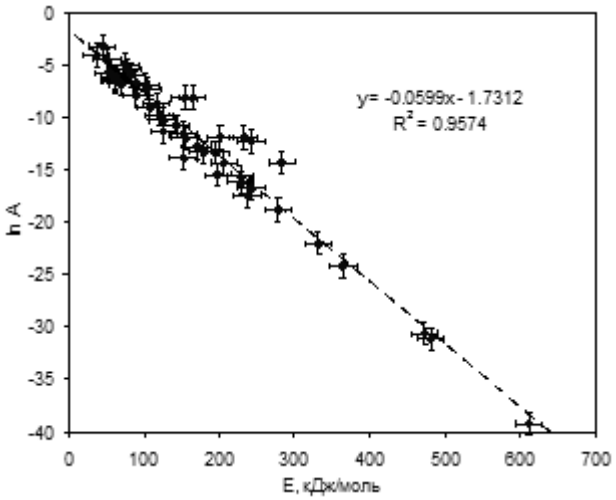


Рис. 1 – Зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации вязкого течения шлаков. Указанные на графике погрешности – стандартная ошибка.

Таким образом, и для вязкого течения, и для электропроводности наблюдается один и тот же эффект: линейная зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации для самых разных комбинаций составов и температур. Это нельзя объяснить только с позиций олигомеризации сеток силикатных ионов, т.к. такой зависимости подчиняются и шлаки, в которых содержание основных сетеобразующиъ компонентов (SiO_2) мало или они вообще отсутствуют. Следовательно, такая зависимость должна иметь более фундаментальную природу.

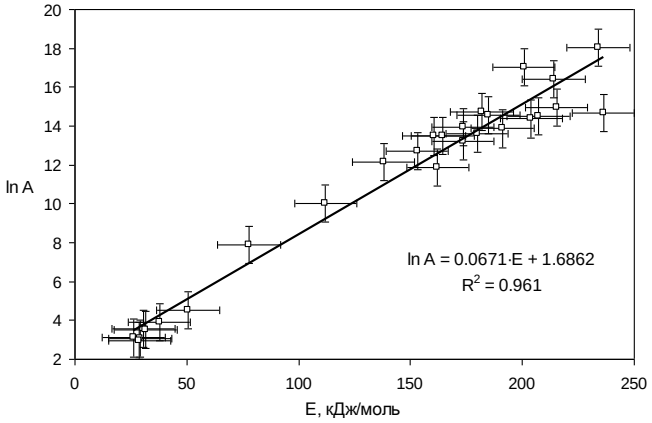


Рис. 2. Зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации электропроводности для различных шлаков [12]. Указанные на графике погрешности – стандартная ошибка.

Фундаментальная связь предэкспоненциального фактора с энергией активации. Что общего имеют между собой свойства вязкости и электропроводности? Оба этих явления представляют собой термически-активированные кинетические процессы переноса (массы, количества движения или заряда), при которых присутствует существенное сопротивление и нелинейность. Так, вязкость шлаков, как правило, зависит от скорости деформации (даже если жидкость остается формально ньютоновской, дополнительный сдвиг может нарушать сетевую структуру), а электропроводность – от приложенного поля (при высокой разности потенциалов может происходить дополнительная диссоциация молекул и образование новых пар катион–анион, участвующих в передаче заряда). Это роднит шлаковые (оксидные) расплавы с полупроводниками и стеклами (некристаллическими структурами).

Такой эффект – линейная зависимость предэкспоненциального фактора процесса переноса от энергии активации этого процесса – действительно был обнаружен в полупроводниках и получил название правила Мейера-Нелдела (ПМН) [13]. Впоследствии это правило оказалось справедливым для многих процессов и в различных случаях физики, химии, биологии и электроники [14-20]. ПМН получило подтверждение для таких термически-активированных явлений как твердотельная диффузия в кристаллах и полимерах, диэлектрическая релаксация в полимерах, электронная проводимость в аморфных полупроводниках и др. [20]. Такая корреляция была подтверждена и для диффузии в металлах, в частности никеля и серебра [21]. В этом случае попытка объяснить ПМН была сделана на основе экранирования ионов растворенного компонента Ферми-электронами решетки растворителя в модели Томаса–Ферми [22], т.к. в этом приближении энергия активации диффузии и предэкспоненциальный фактор зависят от валентности. Тем не менее, несмотря на общность и подобие ПМН в различных процессах и материалах, причины такой фундаментальной корреляции остаются дискуссионными.

В работе [23] был проведен общий анализ применимости ПМН и возможных его механизмов. Прежде всего, ПМН для электропроводности наблюдается в веществах имеющих различные носители заряда – электронную, поляронную и ионную проводимости. Единственным механизмом, общим для всех этих случаев, является механизм активированного скачка локализованных «квазичастиц» (носителей заряда, которыми в шлаковых расплавах есть ионы и ионизированные олиго-структуры). Второй важной особенностью ПМН есть наличие некоторой степени разупорядоченности вещества [23]. Так же как и для вакансионного механизма диффузии, здесь можно определить плотность вероятности времени ожидания скачка для каждой позиции квазичастицы. Очевидно, что такой скачок ведет в жидких расплавах не только к переносу заряда, но и массы и количества движения (т.е. вязкого течения). Поэтому если ПМН наблюдается для какого-то одного явления (например, электропроводности), то оно должно проявляться и в других смежных процессах переноса (вязкость, диффузия и т.п.).

Обработка результатов, приведенных на фиг. 1, показывает, что с учетом ПМН вязкость любого гомогенного шлакового расплава (в пределах экспериментальной погрешности) описывается одним фундаментальным уравнением:

$$\eta = 0{,}1771 \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{2008}\right)\right) \qquad (7)$$

где 0,1771 – настоящая константа вязкости; E – зависящая от состава шлака энергия активации; 2008 – изокинетическая температура для вязкости, К. При этой температуре вязкость всех шлаков должна быть близка к одному и тому же значению – настоящей константе порядка 0,17–0,18 Па·с (конечно, если гомогенный расплав устойчив при этой температуре и его состав и структура не сильно изменились).

Аналогично для электропроводности (фиг. 2) можно получить выражение

$$\chi \approx 5{,}4 \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{1794}\right)\right), \qquad (8)$$

где 5,4 – настоящая константа электропроводности; E – зависящая от состава шлака энергия активации, 1794 – изокинетическая температура для электропроводности, К.

Таким образом, энергии активации и предэкспоненциальные факторы вязкости и электропроводности самых различных оксидно-фторидных расплавов описываются одним фундаментальным уравнением. Это позволяет рассчитать вязкость и электропроводность любого такого гомогенного расплава, если энергия активации этого процесса определена.

С практической точки зрения остается вопрос о рациональной функциональной зависимости энергии активации от конкретного состава шлакового расплава. В работе [12] авторами было впервые показано изменение энергии активации электропроводности от состава шлака с использованием мета-моделирования. Хорошее описание было получено с использованием метода Криджинга, основанного на контроле функции ковариации данных. Диапазон вариации обратно пропорционален числу осцилляций функции – малые диапазоны означают внезапные изменения, в то время как большие диапазоны указывают на наличие регулярных трендов (с небольшим числом осцилляций). Это является особенно важным при анализе данных с неизвестной долей ошибок, когда невозможно проверить правильность всех результатов и отклонение предсказанных значений от их реальных величин не может быть установлено (в противоположность стандартному регрессионному анализу). При анализе было показано [12], что традиционные методы регрессии, основанные на Гауссовом (нормальном) распределении, в подобных случаях могут проводить к неправильному предсказанию, так как функции Гаусса могут быть дифференцированы неограниченное число раз. Напротив, использование вариограмм Матерна с дважды дифференцируемой функцией (основана на «золотом сечении» набора данных с Эвклидовыми расстояниями относительно средних значений) позволяет избежать «сверхсглаживания» объектной функции. Мета-моделирование дает адекватное описание зависимости E от состава шлака, в том числе при экстраполяции на другие составы. Несмотря на сложное функциональное выражение для энергии активации, эта зависимость легко представляется в виде алгоритма для численного расчета [12].

Заключение. Систематически проанализированы зависимость энергии активации и предэкспоненциального фактора уравнения Аррениуса для вязкости и электропроводности и показана фундаментальная применимость правила Мейера-Нелдела для этой взаимосвязи. Следует подчеркнуть, что все данные являются экспериментальными, а при получении зависимостей не использовали каких-либо модельных представлений и предположений о строении шлаковых расплавов или о характере передачи электрических зарядов в них. Такой анализ предполагает высокую степень достоверности экспериментальных данных, где в наибольшей степени исключены возможные ошибки измерений. Использование метамоделирования позволяет получить инженерные зависимости параметров с достаточно высокой точностью для использования в материаловедческой практике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sridhar S. Estimation models for molten slag and alloy viscosities. / S. Sridhar // Journal of Metals. 2002. V. 11. P. 46–50.

2. Kondratiev A. Predicting slag viscosities in metallurgical systems. / A. Kondratiev, E. Jak, P. C. Hayes // Journal of Metals. 2002. V. 11. P. 41–45.

3. Iida T. Relationships between a parameter deduced from viscosity and some physico-chemical properties of molten slags / T. Iida, Z. Morita, T. Mizobuchi // Proc. 3rd Inter. Conf. Molten Slags and Fluxes. London: Institute of Metals. 1988. P. 199–202.

4. Seetharaman S. Estimation of the viscosities of binary metallic melts using Gibbs energies of mixing / S. Seetharaman, D. Sichen // Metall. Mater. Trans. B. 1994. V. 25B. P. 589–595.

5. Segers L. Conductivities electriques de melanges de silicates fondus du systeme CaO-SiO_2-MnO / L. Segers, A. Fontana, R. Winand // Electroch. Acta. 1978. V. 23. P. 1281–1286.

6. Гасик М. И., Гаврилов В. А. Силикотермия марганца / М. И Гасик., В. А. Гаврилов – Днепропетровск: Системные Технологии. 2001. 512 с.

7. Гасик М.И. Марганец / М.И. Гасик – М.: Металлургия. 1992. 608 с.

8. Дашевский В.Я. Исследование вязкости оксидных расплавов на основе закиси марганца / В.Я. Дашевский, И.А. Карязин, В.И. Кашин // Известия АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 28–32.

9. Карноухов В.Н. Технология низкоуглеродистого феррохрома / В.Н. Карноухов, Ю.И. Воронов, В.П. Зайко, В.И. Жучков – Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 483 с.

10. Воронов Ю.И. Технология молибденсодержащих ферросплавов / Ю.И. Воронов, В.П. Зайко, В.И. Жучков – Екатеринбург: УрО РАН. 2000. 275 с.

11. Shahbazian F. Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO_2-CaF_2 slags. / F. Shahbazian // Scand. J. Metall. 2001. V. 30. P. 302–308.

12. Gasik M. M. Multi-variation analysis and optimisation of electrical conductivity of MnO-CaO-SiO_2 slags / M. M. Gasik, M. I. Gasik // Proc. 12th Intern. Ferroalloys Congr., Ed. A. Vartiainen, Helsinki, Finland. 2010. V. 2. P. 537–545.

13. Meyer W. Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten ε under der Mengenkonstanten α in der Leitwerts-Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern / W. Meyer, H. Neldel // Z. für technische Physik. 1937. B. 18. S. 588–593.

14. Metselaar R. The Meyer-Neldel rule in semiconductors / R. Metselaar, G. Oversluizen // J. Solid State Chem. 1984. V. 55. P. 320–326.

15. Niemantsverdriet J. W. The compensation effect and the manifestation of lateral interactions in thermal desorption spectroscopy / J. W. Niemantsverdriet, K. Markert, K. Wandelt // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 31. P. 211–219.

16. Bogusz W. Application of the Meyer-Neldel rule to the electrical conductivity of Nasicon / W. Bogusz, D.E. Kony, F. Krok // Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol. 1992. V. 15. P. 169–172.

17. Bond G. C. Kinetics of alkane reactions on metal catalysts: activation energies and the compensation effect. / G. C. Bond // Catal. Today. 1999. V. 49. P. 41–47.

18. Arora R. Electrical conduction in chalcogenide glasses. Applicability of the Meyer-Neldel rule / R. Arora, A. Kumar // Phys. Stat. Sol. A. 1991. V. 1125. P. 273–278.

19. Dwivedi S. K. Pre-exponential factor in semiconducting chalcogenide glasses / S. K. Dwivedi, M. Dixit, A. Kumar // J. Mater. Sci. Lett. 1998. V. 17. P. 233–235.

20. Mehta N. Corelation between pre-exponential factor and activation energy of non-isothermal crystallization for virgin and irradiated $Fe_{78}B_{13}Si_9$ metallic glass / N. Mehta, K. Singh, N.S. Saxena // Physica. 2009. B. 404. S. 2184–2188.

21. Swalin R. A. Correlation between frequency factor and activation energy for solute diffusion / R. A. Swalin // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 554–555.

22. Lazarus D. Effect of screening on solute diffusion in metals / D. Lazarus // Phys. Rev. 1954. V. 93. P. 973–976.

23. Dyre J. C. A phenomenological model for the Meyer-Neldel rule / J. C. Dyre // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 5655–5664.

УДК 621.762:669.27:519.876.5

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: РАЗВИТИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

К. Р. Лилиус, *иностранный член Национальной Академии наук Украины, д.т.н., проф. (Хельсинский Технологический Университет, Эспоо, Финляндия)*

М. М. Гасик, *д.т.н., проф. (Национальная Металлургическая Академия Украины, Днепропетровск, Украина)*

Тенденции развития современного материаловедения многие годы были сконцентрированы на получении гомогенных качественных сплавов и других материалов, имеющих постоянные заданные свойства и эксплуатационные

характеристики [1-5]. Обычные композиционные материалы, полученные путем интегрирования металлической или керамической матрицы и дисперсной фазы, используют синергетические характеристики каждого из этих составных компонентов. Эти композиты обладают равномерно распределенной упрочняющей фазой, и их результирующие свойства гомогенны.

Во многих областях техники возникла задача создания функциональных структур материалов с высокими степенью релаксации термических напряжений, сопротивлением окислению и термическому удару, что потребовало получения сочетания различных свойств в определенной анизотропии структуры материала. Для решения этих задач во многих странах ведутся работы по созданию таких материалов [6-11], получивших название «функциональные градиентные материалы» (ФГМ).

ФГМ в общем случае представляют материал, характеризующийся заданным распределением состава, структуры или свойств по объему. ФГМ отличаются от изотропных материалов наличием градиента структуры и свойств (твердости, плотности, теплопроводности). Эти градиенты создаются специальными процессами и количественно контролируются с целью существенного улучшения свойств конечного изделия [6,8,10].

Первоначальной задачей было создание материалов и структур, способных противостоять термическим напряжениям для космолета, однако эта концепция была существенно расширена на создание комбинаций различных материалов без четкой границы раздела между ними, с целью создания структур с новыми многими функциями [9-11].

Несмотря на очевидный прогресс в этой области за последние годы и существенный рост исследований, теоретическое исследование и развитие принципов ФГМ остается недостаточным. В большей части работ исследуется, главным образом, определенный метод, который использовался для изготовления ФГМ [11]. Практически отсутствуют работы, связанные с разработкой адекватного описания свойств ФГМ и их зависимости от градиента концентрации, что должно обеспечивать главный результат "обратной связи", используемой для непосредственного проектирования ФГМ компонентов. Подавляющая экспериментальная направленность исследований в области ФГМ привела к накоплению обширного опытного материала, который не может должным образом использоваться из-за недостаточной теоретической базы. Необходимо отметить, что ситуация в этом направлении улучшается - в последнее время разрабатываются теоретические основы ФГМ и “дизайна” таких материалов. Несмотря на получение конкретных образцов и компонентов, применение полученных материаловедческих решения в промышленности, тем не менее, требует дополнительных исследований.

Чтобы получить ФГМ-компонент, необходимо сначала разработать предварительный дизайн такого материала, который должен был бы обладать желаемыми характеристиками. Теоретические положения, используемые для проектирования композиционных материалов, как правило, не подходят для расчета свойств и определения оптимальной структуры ФГМ [6, 12].

Подобные градиентные материалы характеризуются также более сложным поведением по сравнению с обычными (гомогенными) материалами. Диффузионные процессы и химические реакции могут приводить к деградации ФГМ или к ухудшению его свойств. Поэтому второй задачей в развитии технологии ФГМ является создание компонентов с градиентами, требуемыми заказчиком, уже с учетом возможных побочных эффектов при использовании этих материалов.

Выполненный авторами критический анализ позволил классифицировать подходы к получению градиента концентрации в материалах. Получение градиента состава в объемном ФГМ возможно несколькими способами, например химическими и электрохимическими, физическими (осаждение из пара), плазменным напылением и синтезом, СВС, однако наиболее экономичной технологией является порошковая металлургия (ПМ). Самый простой метод получения ФГМ с помощью ПМ заключается

в прессовании различных смесей порошков в заданной последовательности и последующем спекании или горячем прессовании. В литературе приведено более сотни комбинаций ФГМ, полученных порошковой металлургией [6-14]. Множество применений ФГМ (свыше 200) были идентифицированы в японской национальной программе (например, инструменты, барьерные покрытия, теплостойкие и антикоррозионные компоненты, пьезоэлектрические головки, электронные и оптические устройства и пр.) [9,10]. В настоящее время проводятся исследования в области применения ФГМ в электронике, оптике, ядерной технике, медицине, где градиент других свойств (показателя преломления, радиационной стойкости, диэлектрической проницаемости и пр.) более важен [11, 14].

Структура градиентного материала в простейшем случае характеризуется анизотропным распределением одного компонента в объеме другого (для двухфазной системы). ФГМ может иметь химический (металл - металл, керамика) или физический (сплошной материал - поры, крупные - мелкие частицы) анизотропный характер. Распределение фазы и ее анизотропия может быть описана совокупностью функций в трехмерном евклидовом пространстве. В некоторых случаях имеются трудности в измерении самой функции концентрации, что требует многочисленных экспериментов и множества вычислений, особенно для материалов, полученных порошковой металлургией. Реальной альтернативой для описания и расчета ФГМ остается моделирование [10-14].

Например, разработанная микромеханическая модель [6, 12] была использована для описания и предсказания свойств некоторых ФГМ с произвольным трехмерным градиентом концентрации компонента и их поведения в условиях испытаний. Проведенные расчеты по разработанным моделям и теоретическим положениям показали чувствительность предложенной модели к форме функции градиента концентрации в отличие от обычно используемых в теории композиционных материалов соотношений [15, 16].

Результаты вычислений согласно разработанному программному обеспечению были сопоставлены с другими подходами, обычно используемыми в теории композиционных соединений, типа правил смеси и других моделей для коэффициента термического расширения, теплопроводности, модуля упругости и сдвига. На рис. 1 показаны рассчитанные свойства ФГМ вольфрам-медь с различным типом функции распределения, что подтверждает чувствительность предложенной модели к виду и "форме" функции концентрации, в то время как другие соотношения учитывают только объемную концентрацию компонентов [15-17].

Преимуществом таких моделей является то, что предварительная оценка уровня напряжений может быть сделана еще до его экспериментального измерения без привлечения громоздких численных методов. Тем самым появляется возможность определения пути "оптимального" градиента ФГМ уже в начальных стадиях дизайна [10, 14].

Моделирование процессов получения ФГМ особенно эффективно при более сложных процессах ПМ, например при спекании материалов с сильным взаимодействием фаз. При разработке модели спекания для градиентных твердых сплавов, приведенная выше микромеханическая модель использовалась для вычисления механических и тепловых свойств ФГМ с произвольным трехмерным градиентом состава в заданных граничных условиях при соответствующем тепловом потоке перед расчетом непосредственно процесса спекания [18, 19]. На основании экспериментальных измерений и разработанных выше теоретических положений была создана компьютерная программа, позволяющая быстро оценить необходимые параметры процесса для получения градиентных твердых сплавов. Для экспериментальной оценки модели был разработан оптический дилатометр, с помощью которого можно определить макроскопические величины смещения для образца непрерывно на протяжении всего процесса спекания. На рис. 2 представлены расчеты напряжений и деформаций, возникающих вследствие неравномерного спекания ФГМ

WC-Co. Количественные результаты показали, что разработанная для ФГМ твердых сплавов модель правильно предсказывает плотность материала и изменение формы образца в ходе спекания. Использование адекватного моделирования позволяет существенно сократить необходимость проведения экспериментов.

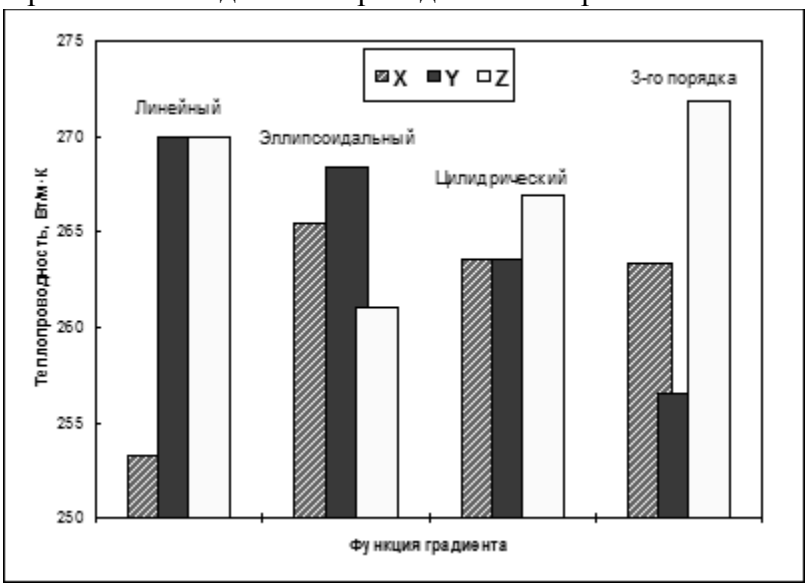


Рис. 1 – Теплопроводность по оси X, Y и Z для различных функций распределения концентрации меди в ФГМ «вольфрам-медь» (общая объемная доля меди 0,5).

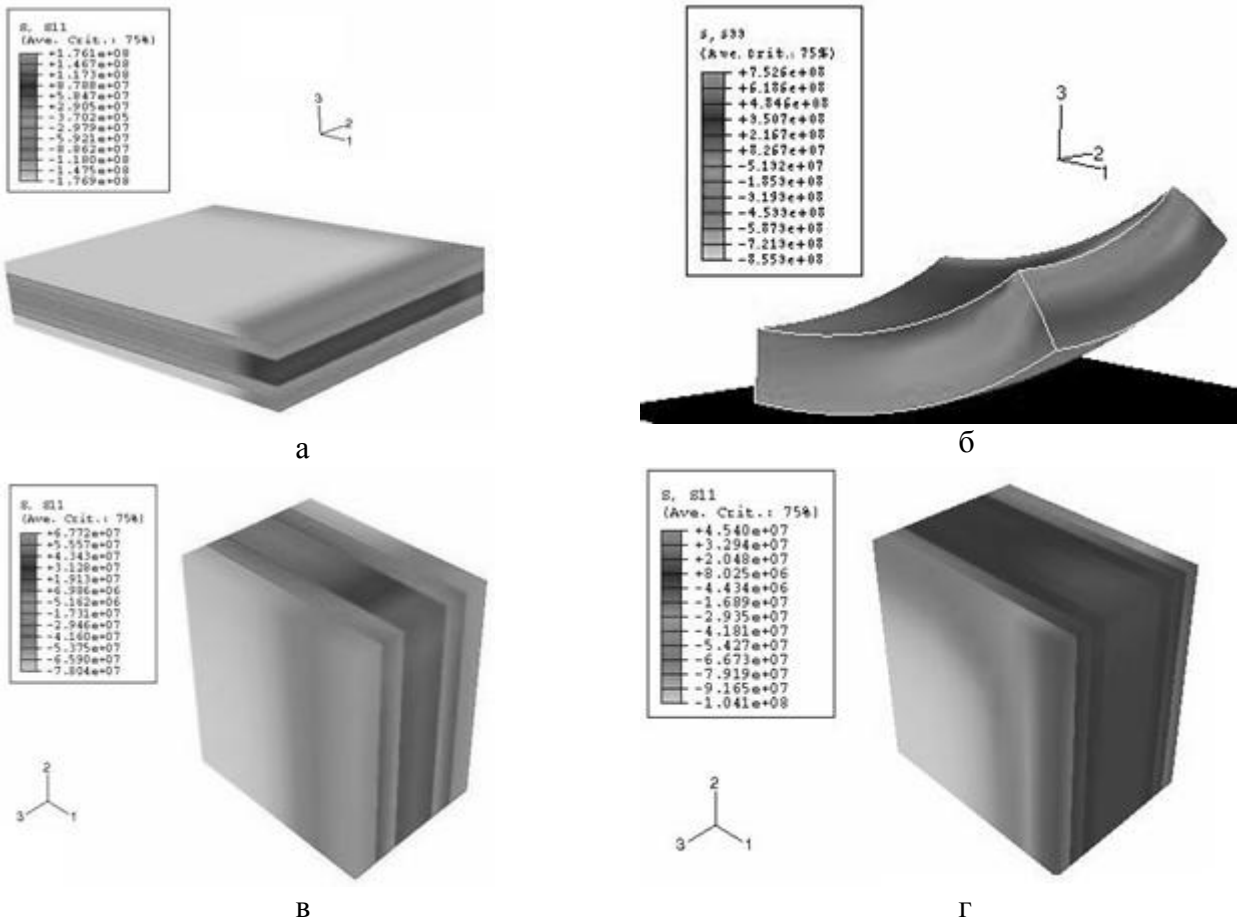


Рис. 2 – Распределение напряжений, Па, в симметричной (а) и несимметричной пластине (б) ФГМ после спекания, а также в симметричной пластине с малым (в) и большим (г) числом градиентных слоев [19, 20].

В качестве другого примера практического применения ФГМ можно привести т.н. согласующие пластины (compliant pads), которые предназначены для снижения уровня напряжений в устройствах преобразования тепловой энергии в электрическую. В этих системах используется термоэлектрический эффект, основанный на свойстве полупроводников генерировать разность потенциалов при соответствующем градиенте температур.

Практической проблемой реализации такого устройства является разность коэффициентов термического расширения полупроводников и металлических материалов, что вызывает большие термические напряжения. Введение согласующих ФГМ-пластин позволяет не только снизить уровень напряжений в несколько раз, но и создать заданную анизотропию электропроводности при достаточно квази-изотропной теплопроводности [21,22]. На рис. 3. показаны опытные образцы таких ФГМ пластин, полученные в Хельсинском Технологическом университете методами порошковой металлургии и консолидированными в Японии способом электроискрового (плазменного) спекания под давлением.

Такие пластины предназначены для конвертирования ядерной энергии в электрическую. Разработанная в Японии концепция [21] ядерной электростанции на Луне предполагает бесперебойную работу станции в течение 20-30 лет. В этом случае обслуживание и замена агрегатов должны быть сведены к минимуму. Подобный реактор РАПИД-Л мощностью от 200 кВт занимает объем всего 24 куб. м, и поэтому может быть использован и на Земле. Работа реактора полностью автоматическая, так как в нем нет регулирующих стрежней - вместо них используется принцип ртутного термометра, где роль ртути выполняет жидкий литий-6. Когда температура растет, литий расширяется и адсорбирует нейтроны более активно, замедляя реакцию. Жидкий теплоноситель циркулирует по контуру с помощью электромагнитного насоса. Термоэлектрические модули конвертируют часть тепла в электрическую энергию, поступающую потребителю. Таким образом, весь процесс происходит без привлечения каких-либо движущихся механизмов, а только на основании физических законов. Было показано [21, 22], что оптимизированный дизайн ФГМ пластины позволяет принимать тепловой поток порядка 300 кВт/м^2, что даже при нынешнем уровне к.п.д. конверсии в 10% позволяет обеспечить потребителей как теплом, так и электричеством. Более простая структура ФГМ и способ его получения позволяют снизить стоимость системы и повысить ее эффективность.

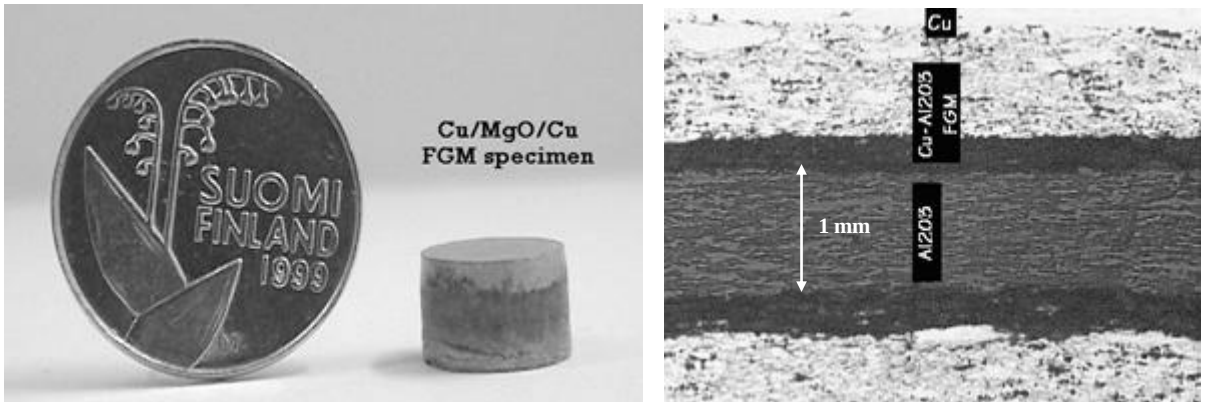


Рис. 3 – Общий вид (слева) и структура ФГМ пластины "медь - оксид алюминия - медь" [21, 22].

Одним из наиболее быстро развивающихся применений ФГМ является их использование в различных покрытиях (энергетика, газовые турбины, химическая промышленность и т.д.). В этих областях покрытия должны оказать сопротивление высоким температурам, агрессивным средам и термомеханическим циклическим воздействиям. С точки зрения стоимости производства, наиболее привлекательными являются относительно простые методы плазменного напыления и газотермического

напыления (высокоскоростное напыление в пламени) на воздухе. Состав, структура и дизайн ФГМ покрытия сначала был оптимизирован с помощью моделей [23], учитываю упругую и пластическую деформацию, геометрию компонента и условия работы. Полученные образцы были протестированы на специальном стенде в условиях термического циклирования (тепловой поток 0 → 0,85 → 0 МВт/м^2). ФГМ покрытия продемонстрировали существенно больший срок службы (количество циклов до разрушения увеличилось в сотню раз) и отсутствие длинных горизонтальных трещин, рис. 4. Микротрещины в области покрытия с более высокой долей керамической фазы играют благоприятную роль как релаксаторы напряжений (снижение напряжений в 3-8 раз по сравнению с эталонным образцом), одновременно снижающие теплопроводность всего покрытия. То, что ФГМ покрытия надежно защищают поверхность металла от окисления, подтвердили длительные испытания - отжиг на воздухе при 1000°С в течение 330 часов показал, что под ФГМ покрытием не произошло существенной диффузии хрома и образования шпинели, в то время как эталонный образец (дуплексное покрытие без ФГМ) имел 2-3-кратное обеднение металлического покрытия хромом.

Аналогичный подход был использован при разработке покрытий для химической промышленности (переработка материалов целлюлозного производства в т.н. содовых котлах). Эти покрытия должны работать несколько лет в расплавах и газовых атмосферах с высоким содержанием хлора, серы, соды и солей щелочных металлов. Для данного покрытия (рис. 5) состав и структура были подобраны так, чтобы обеспечить сжимающие напряжения в керамическом слое, синергетическую пассивацию металлокерамического слоя и эффект замедления реакции коррозии вследствие создания отложений инертных продуктов коррозии в микропорах покрытия. После исследований было обнаружено что сера, хлор и щелочные металлы практически отсутствуют в металлосодержащем слое ФГМ-покрытия [23]. В таких условиях дуплексные керамические покрытия не выдерживают возникающих напряжений, а специальная нержавеющая сталь начинает заметно разрушаться уже после 10-20 часов.

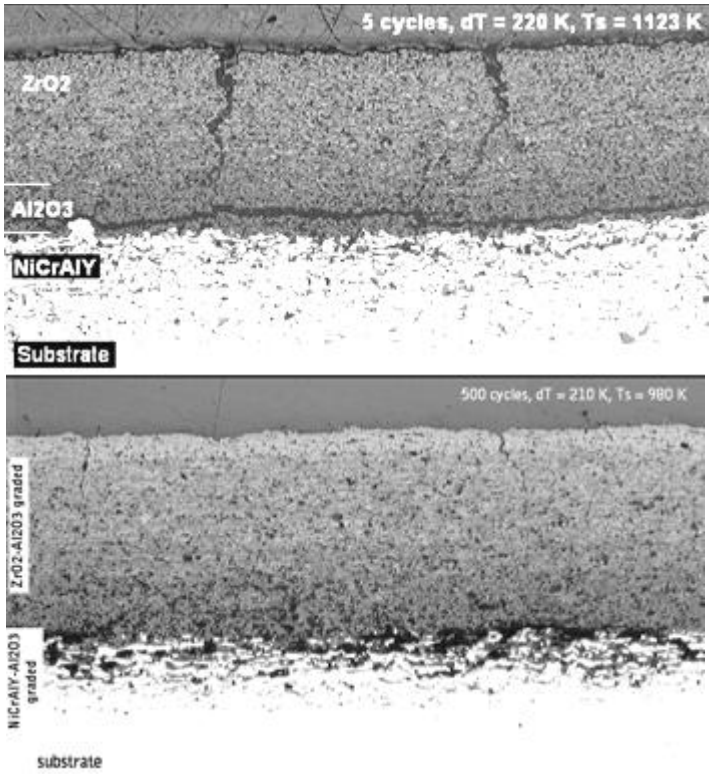


Рис. 4 – Обычное (вверху) и ФГМ термозащитные покрытия после испытаний.

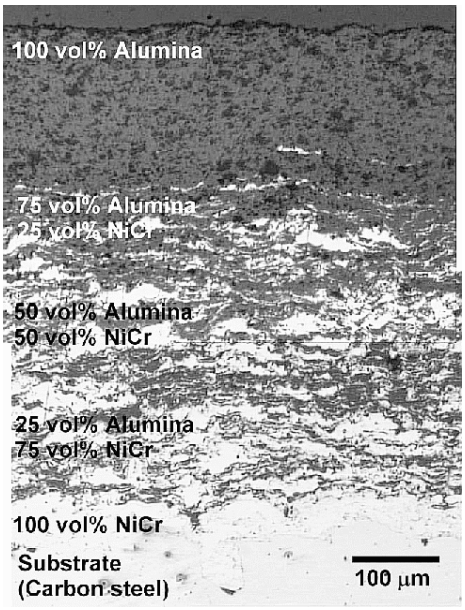


Рис. 5 – Защитное градиентное покрытие на углеродистой стали [23].

ФГМ-покрытия показали существенные преимущества при защите углерод-углеродных волокнистых композитов. Потенциал использования этих композитов обычно ограничивается низкой стойкостью углеродных волокон и матрицы к окислению при высоких температурах. Гомогенные или многослойные покрытия имеют ограниченный срок службы и не позволяют эксплуатировать изделия с достаточным уровнем надежности. Было предложено использовать концепцию ФГМ, чтобы получить многослойную структуру с различными уровнями функционального градиента [24]. В отличие от других методов, после получения материала в его структуре отсутствуют резкие границы между фазами. Поведение материала при циклическом окислении в области средних температур (500...700°С), где обычные защитные механизмы (формирование слоев SiO_2 или силикатов) еще не работают, исследовали методом термогравиметрии (табл. 1). Заметного окисления углеродных волокон под ФГМ-слоем не обнаружено, а само ФГМ-покрытие не отслаивалось в течение испытаний и после них (при определении прочности образцов). Проведенные исследования показывают преимущества ФГМ для защиты углеродных композитов от окисления по сравнению с обычными материалами и гомогенными покрытиями [6, 24].

Таблица 1 – Свойства ФГМ-покрытий на углеродных композитах [24]

Параметры	Серийный материал	Опытный ФГМ
Предел прочности при 20°С, МПа	200...350	370...400
Время термоциклирования на воздухе, ч (*20 - 1500 - 20°С, время цикла 20 мин*)	27	200
Снижение предела прочности, %	20	0...2
Число термических циклов на воздухе:		
20 - 1350 - 20°С за 2 мин	20...35	50
20 - 1100 - 20°С за 5 ч	5*	4
20 – 600 - 20°С за 1 ч	1...5*	20

* - *материал разрушился*

Аналогично ФГМ покрытиям, были разработаны решения для соединения керамики с металлами, предназначенного для работы в условиях высоких температур и механических напряжений (энергетические установки). Использование ФГМ в таких соединениях позволяет существенно снизить уровень термических напряжений в соединениях разнородных материалов, например жаропрочного сплава IN-738 с керамикой на основе Al_2O_3. Показано [6, 8, 10, 11], что изменение показателя

анизотропии (функции распределения фазы в ФГМ) ведет к различной кинетике генерирования термических напряжений, что обуславливает более длительный срок службы таких соединений. Определены оптимальные параметры такого ФГМ-слоя и рассчитана динамика изменения напряжений для случая термического удара.

ФГМ продемонстрировали эффективность и в более "экзотических" применениях, например, в условиях термоядерного реактора (ИТЕР). Конструкционные материалы, которые могут использоваться в реакторе, должны удовлетворять многим требованиям: высокое сопротивление тепловому удару, термической усталости, высокая механическая прочность, стойкость против нейтронного облучения и др. Существенной характеристикой материалов является их влияние на параметры плазмы. Загрязнения плазмы снижают ее характеристики, и их удаление производится путем разряда на диверторы. При разряде плазма вдоль линий магнитного поля демпфируется на пластины дивертороов на очень короткое время, вызывая мгновенное испарение тонкого слоя материала [6, 16, 17].

Большая часть из этого испаренного материала осаждается обратно на поверхность, захватывая, таким образом, из плазмы нежелательные примеси. Релаксация термических напряжений была определена для ФГМ "вольфрам-медь". В работе [25] исследована модель ФГМ-дивертора и определены термические напряжения в различных его частях, а также влияние градиента на их изменение. Использование разработанных теоретических и модельных положений [6, 9-12, 14-17] позволило произвести расчеты ФГМ W-Cu для пластин дивертороов и предложить оптимальный дизайн материала, позволяющий снизить уровень термических напряжений в 3-6 раз. Анализ показывает, что использование ФГМ в других конструкциях реактора, энергетических установках и других областях машиностроения позволяет существенно повысить срок службы различных компонентов.

Таким образом, общая ситуация с развитием материаловедческих решений на основе ФГМ представляется достаточно интересной. На сегодняшний день, однако, практическое использование ФГМ затрудняется недостатком данных об их применимости в тех или иных условиях работы. Первоначальный дизайн ФГМ предполагает расчет оптимального градиента некоторых свойств и состава. Этот градиент невозможно определить без знания точных требований для применения этого материала и условий его применения. Если эти требования известны, то вторым важным вопросом является снижение стоимости производства ФГМ по сравнению с гомогенными материалами, имеющими, однако, более низкий уровень эксплуатационных свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. И. М. Федорченко. Композиционные спеченные антифрикционные и фрикционные материалы для узлов трения. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. - К: Наукова думка. - 1998. - С. 402-410.

2. Новые композиционные материалы функционального назначения и технология их получения. / Л. В. Коваленко, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Э.М. Лазарев. // Институту металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова 60 лет: Сб. науч. трудов. / Отв. ред. Н. П. Лякишев. - М: Элиз. - 1998. - С. 254-268.

3. Лякишев Н. П. Конструкционные и некоторые функциональные материалы. Настоящее и будущее. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. - К: Наукова думка. - 1998. - С. 284-296.

4. Сталь на рубеже столетий. Под науч. ред. Ю. С. Карабасова. - М: МИСИС. - 2001. - 664 с.

5. Knott J. F. The structural integrity of the new "advanced" materials. // Modern Science of Materials the 21st century. - Kiev: Naukova Dumka. - 1998. - P. 473-482.

6. Гасик М.М. Теоретические и технологические основы функциональных градиентных материалов. - Днепропетровск: ГНПП Системные технологии. - 1997. -

121 с.

7. Cherradi N., Kawasaki A., Gasik M. Worldwide trends in functional gradient materials research and development // Compos. Eng. - 4. - 1994. - 8. - P. 883-894.

8. Гасик М.М., Лилиус К.Р., Шерради Н., Кавасаки А., Острик П.Н. Получение функциональных градиентных материалов методами порошковой металлургии: Европейский проект COST-503 // Проблемы спец. электрометаллургии. - 1996. - 1. -С. 61-66.

9. Hirai T. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment / Ed. R. J. Brook. - Vol. 17B. - VCH Verlags GmbH. - Germany. - 1996. - P. 293-341.

10. Functionally Graded Materials / Eds. Y. Miyamoto, B. Rabin, W. Kaysser, R. Ford. - Kluwer Acad. Publishers. - Netherlands. - 1999. - 320 p.

11. Functionally Graded Materials 2000. Eds. K. Trumble, K. Bowman, I. Reimanis, S. Sampath. Ceramic Transactions, 114, American Ceramics Society, USA, 2001, 810 pp.

12. Gasik M. Principles of functional gradient materials and their processing by powder metallurgy // Acta Polytechn. Scand.- 1995. - 226. - 73 p.

13. Gasik M., Cherradi N., Kawasaki A. FGM components - PM meets the challenge // Metal Powder Rep. - 1996. - 12. - P. 28-32.

14. Suresh S., Mortensen A. Fundamentals of Functionally Graded Materials. - IOM Communications Ltd. – London. – 1998. - 166 p.

15. Gasik M., Lilius K. Evaluation of properties of W-Cu functional gradient materials by micromechanical model // Computat. Mater. Sci. 3. - 1994. - P. 41-49.

16. Гасик М.М., Лилиус К.Р., Острик П.Н. Моделирование свойств функциональных градиентных материалов // Проблемы спец. электрометаллургии. - 1997.- 4.- С. 43-47.

17. Ueda S., Gasik M. Thermo-elasto-plastic analysis of W-Cu functionally graded materials subjected to a uniform heat flow by micromechanical model // J. Thermal Stresses. - 23. - 2000. - P. 395-409.

18. Gasik M., Bilotsky Y., Cherradi N., Kawasaki A. New approach to the solution of the local stress problem in FGM hardmetals // Proc. Int. P/M Conf. EuroPM-96. - EPMA. - Stockholm (Sweden).-1996. - P. 263-269.

19. Gasik M. M., Zhang B. A constitutive model and FE simulation for the sintering process of powder compacts // Computat. Mater. Sci. - 18. - 2000. - P. 93-101.

20. Sintering of hardmetals in different conditions: experimental results of 2-D dilatometry and computer simulations / M. Gasik, B. Zhang, M. Kaskiala, J. Ylikerälä. - Proc. 15th Intern. Plansee Seminar. - Plansee AG. - Austria. - 2. - 2001. - P. 351-363.

21. Kambe M. High Energy Density Thermoelectric Energy Conversion Unit by Using FGM Compliant Pads // Mater. Sci. Forum. - 308-311. - 1999. - P. 653-658.

22. Gasik M., Friman M., Kambe M. Modelling of alumina/copper functionally graded material // Ceramic Transactions. - 114 - Amer. Ceram. Soc. - USA. - 2001. - P. 553-559.

23. Porosity Introduced Functionally Graded Coatings Using HVOF Spraying System. /N. Nomura, M. Gasik, K. Korpiola, et al. – Proc. 4th Pacific Rim Conf. – Hawaii. – USA. – Publ. Japan Institute of Metals. – 2. – 2001. – P. 2235-2238.

24. Popov A., Gasik M. High-temperature oxide ceramic coatings on carbon-carbon composites // Surface engineering. - Oberursel (Germany): DGM.- 1993. - P. 205-209.

25. Гасик М.М. Структура, свойства и применение функциональных градиентных материалов в экстремальных условиях // Доклады Национальной Академии наук Украины. -1998. - 4. - С. 135-140.

РОЗДІЛ 2

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСПЛАВІВ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Инновационные технологии производства ферросплавов и совершенствование энерготехнологического оборудования

Innovative technologies in ferroalloy production and the improvement of energy production equipment

УДК 669.15-198.669.168

МАТЕРИАЛОВЕДЧИСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Si-O-C ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕМПЕРАТУРНЫМ УСЛОВИЯМ ВЫПЛАВКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

М.М. Гасик, *доктор технических наук (Хельсинский технологический университет, Финляндия)*
М.И. Гасик, *академик НАН Украины (Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск)*

Введение. Кремний относится к самым распространенным элементам Земли, составляя около 15% веса нашей планеты и поэтому кремнезем по праву получил название короля неорганического мира[*]. В природных минеральных системах кремний всегда находится в соединениях с кислородом в виде кремнезема SiO_2 и его гидратированных форм – силикатов и алюминатов металлов[**]. Современный самородный кремний встречен в виде тончайших пленок и пластинок вместе с некоторыми металлами (Fe, Ai, Zn) и их соединений в океанических оксидах северно-восточной части Тихого океана около разломной зоны Кларион-Хихедо. Кремний в виде соединений с железом-ферсилит FeSi и диферсилит $FeSi_2$ обнаружен в россыпях Днепровско-Донецкой впадины (Е.К. Лазаренко).

Промышленное производство кремния и сплавов на его основе базируется на электротермических процессах восстановления его из кремнезема (кварца, кварцитов) углеродом. Основное количество кремния используется в цветной металлургии для получения литейных сплавов с алюминием (силуминов). В черной металлургии кремний и кремнистые ферросплавы применяют для раскисления и легирования стали и сплавов. Кремний и его соединения используют для получения кремнийнеорганических производных. В сварочном производстве кремний в виде ферросилиция и других кремнистых сплавов используется для изготовления сварочных электродов. Кремний и карбид кремния характеризуются полупроводниковыми свойствами. В Институтах НАН Украины, высших учебных заведениях выполняются программы по фундаментальным проблемам полупроводникового кремния, в частности, по исследованию низкоразмерных структур кремния (академик НАН Украины С.В. Свечников), по теории и технологии получения пористого кремния (чл.-корр. НАН Украины В.А. Макара), кремния солнечной чистоты и изделий из него новых функциональных нанокристаллических материалов. Сосредотачиваются усилия ученых на изучении SiC как возможного материала для конструкций термоядерного реактора. Академик РАН Валиев К.А., отвечая на вопросы корреспондента «Что будем после КРЕМНИЯ? Арсенид галлия, фуллерены, алмаз? – ответил: я думаю,что КРЕМНИЙ будет всегда, по крайней мере, до тех пор, пока совершенно новое не превратит кремниевые сверхбольшие интегральные схемы в изделия каменного века»[***].

Кристалл кремния может явиться новым килограммом как мера веса взамен эталона из платины и иридия. По твердости кристалл кремния располагается между сапфиром (α-Al_2O_3) и алмазом, что позволило применять шарик из кремния в качестве микрозонда с радиусом закругления от 1 до 10 нм в атомносиловых микроскопах. Весьма перспективно использование кремния в часовых механизмах. Краткое

---

[*] Юшкин Н.П. Минералогические проблемы кремнезема //КВАРЦ, КРЕМНЕЗЕМ. Материалы международного семинара. Сыктывкар:Геопринт. 2004. 7-8.

[**] В минералообразующих процесах кремнезем жестко управляется кислородом, геохимическим диктатором по меткому выражению академика В.И. Вернадского.

[***] Валиев К.А. Вестник Академии наук РАН. 2004, Т.74, №12, С.1079.

перечисление областей использования кремния и сплавов на его основе свидетельствует о многофункциональных его свойствах, что и обусловливает расширение объема его производства. Выплавка кремния – весьма электроэнергоемкое производство. Для получения тонны кристаллического кремния расходуют от 11000 до 13000 кВт·часов электроэнергии. Поэтому во всех странах ведутся работы по снижению удельного расхода электроэнергии и повышению качества кремния. Зачастую производители кремния эти работы ведут методом проб и ошибок. Вместе с тем эффективное решение этих задач должно основываться на научно-обоснованных параметрах технологии выплавки и рафинирования кремния и его сплавов.

В настоящем аналитическом обзоре обобщены литературные источники и результаты исследований авторов по разработке и применению компьютерных моделей с целью изучения фазовых равновесий в системах Si-O-C и Si-O-C-(H) применительно к температурным условиям выплавки кристаллического кремния и сплавов на его основе.

Анализ термодинамических моделей исследования равновесия фаз в системе Si-O-C. Промышленное производство кремния, большинства металлов и ферросплавов основано на восстановлении оксидов углеродом при высоких температурах, что позволят углеродотермическим процессом восстанавливать любой элемент из его кислородных соединений. Наличие в системе углерода ведет одновременно к образованию карбидов или расплавов, как правило, насыщенных углеродом. Технология выплавки кристаллического кремния, основанная на восстановлении его из кварца (кварцита) углеродом, является примером процесса, когда, используя углерод в составе шихты при стехиометрическом соотношении $2C{:}SiO_2$, получают кремний, что объясняется высоким содержанием $SiO_{газ}$ в газовой фазе в реакционном тигле ванны рудовосстановительной печи. Поскольку все элементы имеют различное химическое сродство к кислороду, для их восстановления из оксидов требуются различные термодинамические условия (температура, давление), обеспечивающих наиболее полное их извлечение из исходных видов минерального сырья [1].

Для научного обосновании процессов применяют термодинамические модели, позволяющие прогнозировать параметры высокотемпературного углеродотермического восстановления кремния из кварцита в руднотермических электропечах при производстве кристаллического кремния марок Кр00…Кр3 с массовой долей $Si \geq 99…96\%$ и ферросилиция широкого сортамента марок ФС20…ФС92 с массовой долей $19 \leq Si \geq 94\%$. Эти модели являются современной физико-химической базой для создания промышленных технологий кремнистых сплавов (включая производство ферросиликохрома, силикоалюминия и пр.). Модели основываются на анализе равновесия реакций в системах Si-O-C (кремний кристаллический) и Fe-Si-O-C (ферросилиций), а в общем случае - Me-Si-O-C (Cr-Si-O-C – ферросиликохром; Al-Si-O-C – силикоалюминий и др.). В общем виде процесс получения кристаллического кремния может быть описан реакцией

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO; \qquad \Delta G_T^{o} = 697390 - 359{,}07T \text{ (Дж/моль)},$$

Процессы выплавки ферросплавов могут быть представлены суммарной реакцией

$$SiO_2 + 2C + xMe = [Si]_{xMe} + 2CO, \qquad K_{Si} = a_{Si}P_{CO}^2,$$

где x – стехиометрический коэффициент, а равновесие этого процесса зависит от активности кремния (a_{Si}) в растворе Me-Si-C. Процессы восстановления кремнезема углеродом протекают с участием двух промежуточных соединений – газообразного монооксида кремния $SiO_{газ}$ и твердого карбида кремния SiC, который термически устойчив до температуры (2818 ± 40) K.

Ниже рассмотрен подход к проведению термодинамического анализа реакций восстановления кремния углеродом, основанный на решении задач фазового равновесия в системе Si-O-C. В соответствии с правилом фаз число степеней свободы f системы определяется по выражению: $f = K + 2 - ф$, где K – число компонентов; $ф$ – число фаз и 2 – число внешних факторов (температура T и давление p). В системе Si-O-C, состоящей из 4-х конденсированных фаз (SiO_2, C, SiC и Si), обычно принимается наличие двух основных газообразных продуктов ($SiO_{газ}$ и CO). Известно несколько методов термодинамического анализа фазового равновесия в системе Si-O-C, имеющих принципиальные различия. По методу И.С. Куликова [2] анализ производится на основе данных о реакциях диссоциации индивидуальных веществ (соединений) на атомы [3]. По значениям констант термической диссоциации веществ рассчитываются парциальные давления составляющих газовой фазы. При парциальном давлении газа – компонента, превышающем давление насыщенного пара, газ конденсируется с устойчивым существованием его в конденсированном состоянии в данных температурных условиях. Общее давление в системе определяется суммой парциальных давлений газообразных компонентов при нормальном давлении (1 атм):

$$\sum P = P_{CO} + P_{CO_2} + P_{SiO} + P_{SiO_2} + P_O + P_{O_2} + P_{Si} + P_C + P_{SiC} = 1.$$

Парциальные давления паров всех веществ в системе Si-O-C рассчитываются из зависимости логарифмов констант равновесия реакций термической диссоциации от температуры.

В.Ю. Миндин и С.М. Мазмишвили [4] произвели термодинамический анализ минимизацией полной свободной энергии Гиббса в заданной системе. С учетом образования в системе Si-O-C всех компонентов, для которых известны термодинамические данные: *газообразных* O, O_2, O_3, C, C_2, C_3, CO, CO_2, Si, Si_2, SiO, SiO_2, SiC_2, Si_2C и конденсированных: $C_к$, $Si_к$, SiO_2 и $SiC_к$. Изменение энергии Гиббса компонентов авторы [4] рассчитывали по полному изменению энтальпии и энтропии, а для некоторых температур определяли интерполяцией. Для расчета выбрана модель, в которой конденсированные компоненты представлены отдельными не взаимодействующими в данных условиях фазами, а газообразная фаза подчиняется законам идеальных газов. Для этих условий изменение энергии Гиббса записывается в следующей форме [4]

$$\Delta G_{общ} = \sum_1^n x_j \left(\Delta G_j^o + RT \ln \frac{P_{x_j}}{\sum_1^n x_j} \right) + \sum_{n+1}^{n+k} \Delta G_j^o x_j ,$$

где n – число газообразных компонентов; k – число конденсированных компонентов, учитываемых на данной стадии расчета; P – давление компонентов газообразной фазы; x_j – число молей компонентов j; ΔG_j^o – стандартное значение изменения энергии Гиббса j-компонента. Для изолированной системы соблюдается условие $\sum_{j+1}^{n+k} \alpha_{ij} = b_i$, $i = 1 \ldots m$, где a_{ij} – число атомов сорта i в компоненте j; b_i – общее число атомов сорта i в системе; m – число сортов атомов в системе. В этом методе применяются различные алгоритмы вычислительной техники для определения минимального значения изменения энергии Гиббса в замкнутой (по массе) системе.

Расчет состава конденсированной и газовой фаз в системе Si-O-C авторы [4] производили в интервале 1900-2900K в 15-30 точках при давлении 0,1 МПа при различных отношениях N_C/N_{Si} = 1; 1,5; 2; 2,5 и 3,0. Как следует из данных [4] теоретическая температура начала реакции взаимодействия углерода с SiO_2 равна 1788 K. Реакция протекает с образованием SiC; в конденсированной фазе присутствует SiO_2

и SiC (при N_C/N_{Si} = 3). Последний случай соответствует условиям получения карбида кремния по способу Ачесона в электропечах сопротивления. Конденсированный кремний образуется при 1962 K при N_C/N_{Si} = 1 (рис. 1). При N_C/N_{Si} = 2,5 в интервале 1974-2300 K конденсированный кремний в равновесных условиях не существует. Во всех случаях отношение N_C/N_{Si} в газовой фазе существует CO и $SiO_{газ}$, причем концентрация $SiO_{газ}$ заметно увеличивается с повышением температуры. С ростом содержания углерода в системе парциальное давление $SiO_{газ}$ снижается. Мольная доля CO_2 в газовой фазе во всех случаях не превышает 10^{-4} (хотя в предыдущем случае CO_2 является одним из важнейших компонентов в системе). Из-за малого значения этой величины практически все исследователи равновесия фаз в системе Si-O-C, как будет показано ниже, в своих расчетах неоправданно пренебрегали. Данные, полученные В.Ю. Миндиным и С.М. Мазмишвили в 1983 г. [4], в основном подтверждаются результатами исследования S.G. Hatchinson и др., опубликованными в 1988 г. [5], где использовали аналогичный подход.

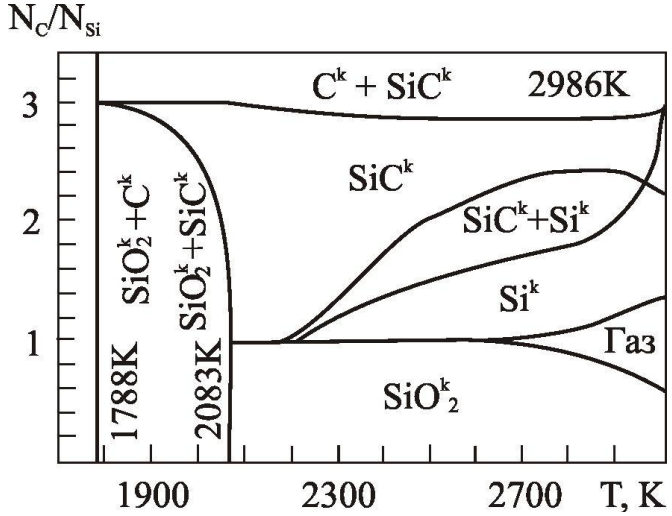


Рис. 1 – Области устойчивости конденсированных фаз в системе Si-O-C при различных температурах и отношениях N_C/N_{Si} [4].

Физико-химические исследования в рамках анализа фазовых равновесий в системе Si-O-C проведены чл.-корр. АН СССР П.В. Гельдом. В.И. Рябчиков [6] и Н.В. Толстогузов [7], продолжая исследования П.В. Гельда, разработали метод анализа системы Si-O-C, исходя из правила фаз. Ограничив число возможных компонентов в системе Si-O-C, в этих работах были приняты в качестве основных описывающих равновесия фаз в этой системе шесть следующих реакций:

$$SiO_2 + C = SiO_г + CO, \qquad \lg K_1 = \lg(P_{SiO}\cdot P_{CO}) = -\frac{35444}{T} + 17{,}19; \tag{1}$$

$$2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO, \qquad \lg K_2 = \lg(P^3_{SiO}\cdot P_{CO}) = -\frac{7594}{T} + 34{,}45; \tag{2}$$

$$SiO + 2C = SiC + CO, \qquad \lg K_3 = \lg(P_{CO}\cdot P_{SiO}) = +\frac{4583}{T} - 0{,}141; \tag{3}$$

$$SiO_2 + Si = 2SiO, \qquad \lg K_4 = \lg(P^2_{SiO}) = -\frac{33020}{T} + 15{,}05; \tag{4}$$

$$SiO + SiC = 2Si + CO, \qquad \lg K_5 = \lg(P_{CO}/P_{SiO}) = -\frac{9239}{T} + 4{,}36; \tag{5}$$

$$SiO + C = Si + CO, \qquad \lg K_6 = \lg(P_{CO}/P_{SiO}) = -\frac{2424}{T} + 2{,}14. \tag{6}$$

Результаты расчетов по приведенным зависимостям представлены в координатах $\lg(P_{SiO}/P_{CO}) - 1/T$ (рис. 2). Для реакций (3), (5) и (6) отношение P_{SiO}/P_{CO}

получены из выражения $P_{SiO}/P_{CO} = 1/K_P$, а для реакции (4) из уравнения $P_{SiO}/P_{CO} = \sqrt{K_6}\,/[\,P_{вн} - \sqrt{K_4}\,]$. Для реакций (1) и (2) отношение P_{SiO}/P_{CO} находят, решая систему уравнений $K_1 = P_{SiO}\cdot P_{CO}$, $K_2 = P^3_{SiO}\cdot P_{CO}$. На рис. 2 линии 1…6 описывают равновесия соответствующих реакций и характеризуют условия сосуществования (при определенных значения P_{SiO}/P_{CO} и температурах следующих конденсированных фаз:

линия	1	2	3	4	5	6
фазы	SiO_2 и C	SiO_2 и C	SiC и C	SiO_2 и Si	SiC и Si	C и Si

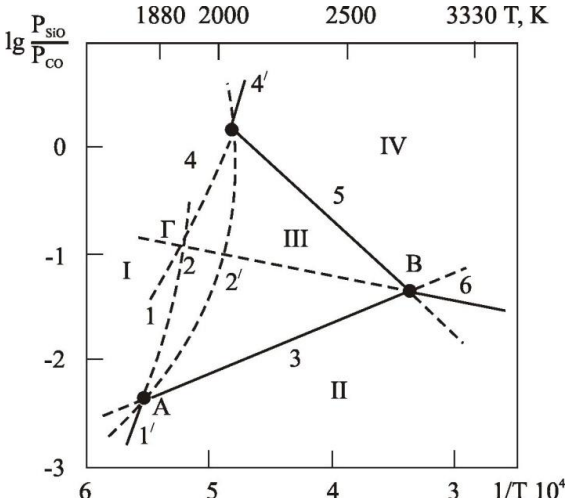


Рис. 2 – Диаграмма зависимости $\lg(P_{SiO}/P_{CO})$ от температуры в системе Si-O-C [6, 7].

Зависимости $\lg(P_{SiO}/P_{CO}) = f(1/T)$ для реакций (3), (5) и (6) характеризуются на рис. 2 прямыми линиями соответственно (3), (5) и (6). Пересечением линий поле диаграммы разграничивается на области устойчивости следующих конденсированных фаз: I – SiO_2; II – C; III – SiC и IV – Si.

Пересечение линий равновесия конденсированных фаз в точках А, Б, В и Г (метастабильное равновесие) с газовой фазой SiO – CO сосуществуют нонвариантные равновесия следующих конденсированных фаз:

Точка пересечения	А	Б	В	Г
Сосуществующие фазы	O_2-SiC-C	O_2-SiC-Si	iC-Si-C	iO_2-C-Si

Восстановление кремния из SiO_2 углеродом включает по данным [7] три стадии и описывается схемой:

$$SiO_{2(т,ж)} \xrightarrow{C,SiC,Si} SiO \xrightarrow{C} SiC_т \xrightarrow{SiO_г} Si_ж\,.$$

В развитие термодинамических исследований в отдельных работах изучались вероятные механизмы восстановления кремнезема углеродом при выплавке ферросилиция и кристаллического кремния. Балансовый метод термодинамического анализа, направленный на изучение предполагаемого механизма углеродотермических восстановительных процессов на отдельных стадиях получения ферросилиция и кремния в руднотермических электропечах, разработан В.И. Бердниковым [8]. Модель, предложенная Ю.Г. Пономаренко [9], базируется на анализе наиболее энергоемкого из возможных процессов, протекающих в ванне ферросилициевой (или кремниевой) электропечи, так называемого химического кипения. Предполагается, что этот процесс стабилизирует температуру термодинамической системы на уровне, определяемом равенством равновесного давления, образующегося в локальном объеме газа (пара), и внешнего давления.

Н.Ф. Якушевич и Г.В. Галевский [10] обобщили и проанализировали термохимические и термокинетические модели восстановления кремнезема (кварцита) углеродом. Согласно [10], одной из главных особенностей взаимодействия элементов в системах Si-O-C и Fe-Si-O-C является «извлечение» кислорода из решетки кварца или кристобалита – полиморфных модификаций кремнезема – с образованием нестехиометрической дефицитной по кислороду фазы SiO_{2-x} (здесь x – показатель нестехиометричности – число вакансий на два атома кислорода), температура перехода которой в жидкое состояние составляет приблизительно 1743 K. В соответствии с этой гипотезой в локальных зонах контакта кремнезем – кокс в присутствии SiC и $Si_{пар}$ жидкий кремний (ферросилиций) формируется в результате взаимодействия расплава $SiO_{2-x(ж)}$ с углеродом восстановителя и карбидом кремния по реакциям

$$SiO_{2-x(ж)} + (2 - x - y)C_{тв} = (1 - y)Si_{(ж)} + ySiO_2 + (2 - x - y)CO; \quad (7)$$

$$SiO_{2-x(ж)} + zSiC = (2z + x - 1)Si_{(ж)} + (2 - x - z)SiO_2 + zCO; \quad (8)$$

где y – доля образующегося SiO_2; z – доля SiC, вступающего в реакцию.

Во всех рассмотренных моделях и схемах равновесная газовая фаза представлена двумя компонентами – газообразным монооксидом кремния $SiO_{газ}$ и монооксидом углерода CO.

Новая термодинамическая модель определения равновесия фаз в системах Me-Si-O-C. В наших работах [1, 11, 13] разработаны термодинамические модели исследования фазовых равновесий в системе Si-O-C (Si-O-C-Me) с графическим представлением в координатах $\lg P_{CO_2} - \lg P_{CO}$ при разных температурах. Анализ метода, развитого в работах И.В. Рябчикова [6] и более тщательно Н.В. Толстогузова [7], свидетельствует, что он имеет ряд некорректных допущений и графического представления результатов расчета в координатах $1/T - \lg(P_{SiO}/P_{CO})$. Из приведенного выше анализа различных методов расчетов равновесия фаз следует, что наиболее часто использовали метод, согласно которому для анализа систем (как показано на примере Si-O-C) выписывают несколько реакций, связывающих равновесие самых представительных фаз и соединений [6, 7]. При этом пренебрегают парциальным давлением «малых» компонентов, полагая, что их доля не оказывает существенного влияния на результаты. Результаты подобного рода расчетов представляли в координатах $1/T - (P_{SiO}/P_{CO})$, одновременно задавая условия равенства общего давления равного единице [6, 7]. Такой подход не является термодинамически корректным, так как при этом произвольно выбираются реагирующие фазы и накладываются дополнительное ограничение $P_{SiO} + P_{CO} = 1$, что противоречит, например, протеканию реакции (1) $SiO_2 + C = SiO + CO$ с формальной константой равновесия $K = P_{SiO} \cdot P_{CO} = P_{SiO} \cdot (1 - P_{SiO})$. При 1800 K изменение энергии Гиббса для этой реакции по уточненным данным равно -13763 Дж/моль, что соответствует формальному значению константы равновесия реакции $K = 2{,}22$ при 1 атм. Уравнение $x(1 - x) - 2{,}22 = 0$ не имеет действительных решений (давление SiO или CO оказывается комплексным числом, $x = 0{,}5 \pm 1{,}404i$). Это означает, что система не может физически существовать. Тем не менее, хорошо известно, что такая реакция протекает. Более того, если справедливо ограничением $P_{SiO} + P_{CO} = 1$, то произведение $P_{SiO} \cdot P_{CO}$ всегда должно быть меньше или равно 0,25, исходя из элементарной математики (максимум 0,25 достигается при $P_{SiO} = P_{CO} = 0{,}5$). Аналогично для реакции (4) при 1900 K константа равна 0,0123. Это означает, что $P_{SiO} = 1{,}55$ и соответственно $P_{CO} = 1 - 1{,}55 = -0{,}55$, что не имеет физического смысла.

Приведенные на рис. 3 данные подтверждают, что при условии $P_{SiO} + P_{CO} = 1$ формальная константа равновесия для реакций (1), (2) и (4) с повышением температуры не имеет решения. При минимизации изменения энергии Гиббса всей системы, химические реакции взаимодействия компонентов в системе Si-O-C не используются, поскольку определяются равновесные концентрации всех известных компонентов (а не только некоторых) как функции температуры и давления. Необходимо отметить

разницу между расчетом равновесия фаз по методу минимизации изменения энергии Гиббса конкретного состава системы Si-O-C (например, 3 моля C + 1 моль SiO_2) и метод расчета диаграммы равновесия или стабильности фаз. В первом случае результаты расчета будут зависеть от состава исходных компонентов и во втором случае – исходный состав компонентов не имеет значения, а поля стабильности фаз определяются задаваемыми координатными осями.

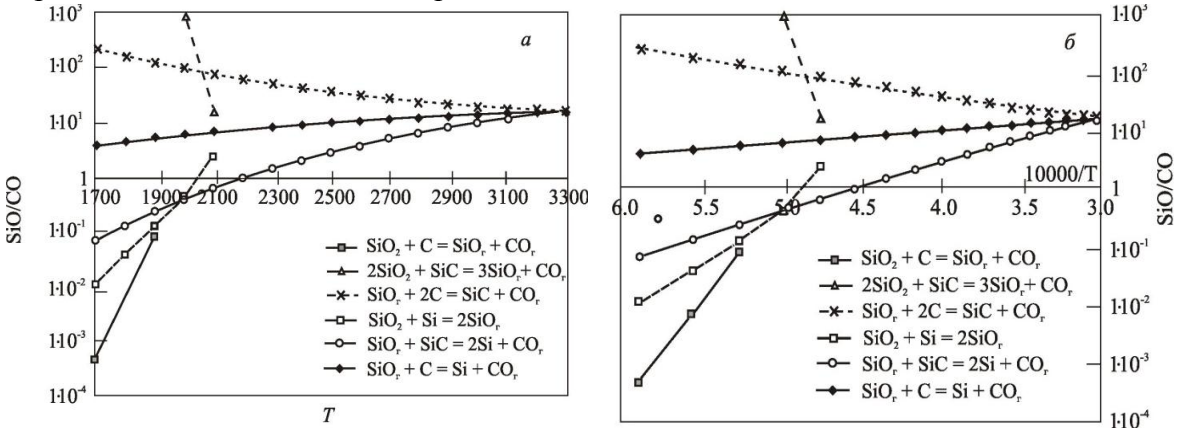


Рис. 3 – Рассчитанные равновесные отношения давлений SiO/CO для реакций (1) – (6) от температуры (K), *а*, и обратной температуры (10000/T), *б*. Линии, обрывающиеся при повышении температуры, означают отсутствие решения для данной реакции при $P_{SiO} + P_{CO} = 1$.

Ниже излагаются методика и результаты расчетов равновесия фаз в системе Si-O-C. Для расчетов использованы термодинамические базы данных (HSC 6.0, Fact Sage Q) с учетом максимально возможного числа конденсированных фаз и соединений в газовой фазе. Газ предполагается реальным, а конденсированные фазы – чистыми веществами. Расчеты выполнены для различных температур, при которых также рассчитана изобара системы (сумма всех давлений равна 1 атм). На рис. 4 и 5 представлены результаты расчетов равновесных областей фаз в системе Si-O-C при 2100 и 2500 K соответственно в зависимости от давления CO и CO_2.

Знаки «+» означают путь изобары реакции, когда выполняется условие равенства суммы всех известных в системе (а не только SiO и CO) газообразных компонентов внешнему давлению. Как отмечалось выше, применявшиеся во многих работах координатных оси $T - \lg(P_{SiO}/P_{CO})$ некорректны в термодинамическом смысле. В связи с этим на рис 4 и 5 результаты расчетов равновесных фаз представлены в координатных осях $\lg P_{CO}$ и $\lg P_{CO_2}$.

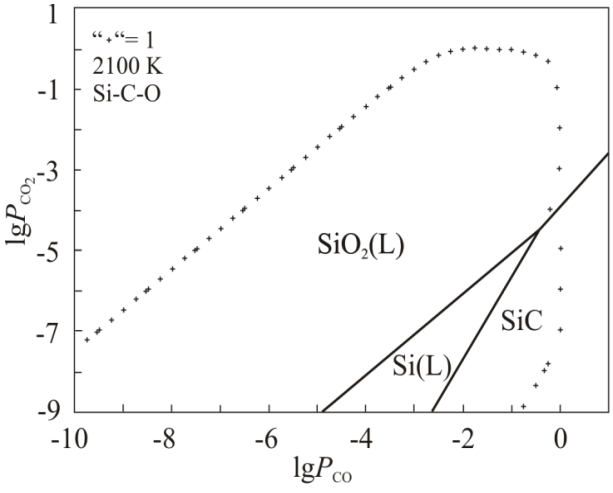


Рис. 4 – Рассчитанные равновесные области фаз при 2100 K в зависимости от давления CO и CO_2.

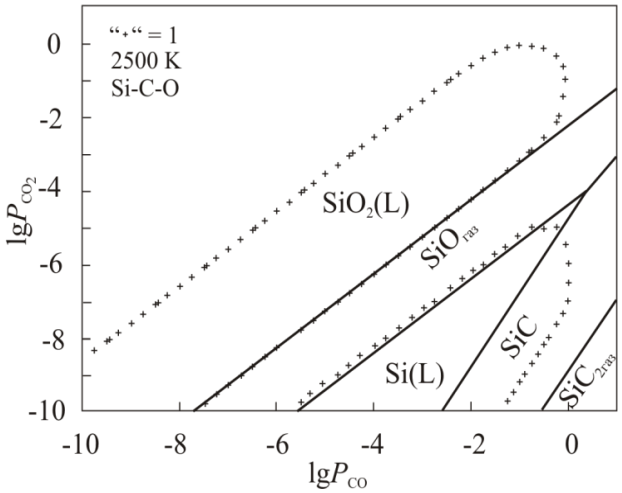


Рис. 5 – Рассчитанные равновесные области фаз при 2500 K в зависимости от давления CO и CO_2.

Из данных рис. 4 следует, что при 2100 K в системе Si-O-C возможно равновесное существование конденсированных фаз SiO_2 и SiC; область устойчивости фазы кремния не пересекается с изобарой и, следовательно, кремний не может находиться в равновесии с газовой фазой (любого состава) при общем давлении 1 атм и температуре 2100 K.

Интересные особенности имеет расположение полей равновесных фаз на рис. 5. Между областями кремния и кремнезема появляется полоса устойчивости $SiO_г$. Это означает, что в данной области доминирующим состоянием фаз, содержащих кремний, будет газ. Естественно, что массовый переход кремния в газовую фазу при сохранении общего давления в системе приводит к снижению парциальных давлений остальных компонентов (CO, CO_2) до такого уровня, когда достигается новое равновесие. На рис. 5 это видно на примере одновременного снижения парциального давления CO и CO_2 на несколько порядков. Как следует из этих данных, при некоторой комбинации парциальных давлений изобара пересекает небольшой отрывок области устойчивости кремния, что делает возможным восстановление его при определенных комбинациях давлений газовых компонентов.

Аналогичный анализ может быть выполнен практически для любой системы, для которой имеются надежные термодинамические данные. На рис. 6 показаны аналогичные диаграммы для системы Mn-C-O при 1800 K и 2500 K. При 1800 K диаграмма предсказывает существование конденсированного марганца в узкой области составов газовой фазы при $P_{CO_2} = 10^{-4}$ атм. Отклонение от этого состава ведет к образованию либо оксида, либо карбида марганца (при сохранении общего давления 1 атм, как показано символами «+» на рис. 6, *а*. При 2500 K, когда испарение металлического марганца термодинамически выгодно, практическое равновесие достигается только с MnO при любых отношениях CO и CO_2 в газовой фазе. Сумма $P_{CO_2} + P_{CO} < 1$, так как существенную долю газовой фазы занимает марганец и возможные его газообразные соединения.

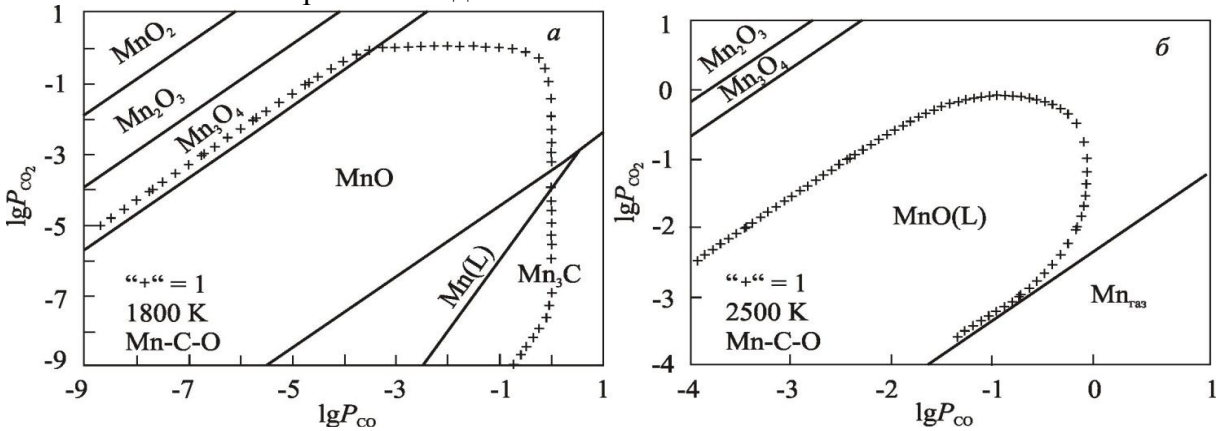


Рис. 6 – Диаграмма доминантных фазовых равновесий в системе Mn-C-O при 1800 (*а*) и 2500 (*б*) в зависимости от давления CO и CO_2.

В системе Cr-C-O (рис. 7 *а*) при 1800 K в области практически достижимых и контролируемых составов газовой фазы при 1 атм возможно существование оксида Cr_2O_3, карбида Cr_7C_3 или карбида Cr_3C_2. Очевидно, что указанная температура слишком мала для получения металлического хрома при нормальном давлении, однако снижение давления (вакуумные процессы) сдвигает изобару в область, где металлический хром будет устойчив. Такие процессы, разработанные в 60-х годах, используются для дегазации ферросплавов и рафинирования от углерода и кислорода [12].

В отличие от хрома, в системе Al-O-C карбид алюминия имеет меньшую устойчивость в присутствии кислорода, образуя оксикарбиды (рис. 7 *б*) в достаточно

ограниченной области. При очень низких парциальных давлениях CO_2 < 10^{-10} атм и высоком давлении CO образуются газообразные субоксиды алюминия, что видно на рис. 7 *б* как отклонение изобары от вертикали.

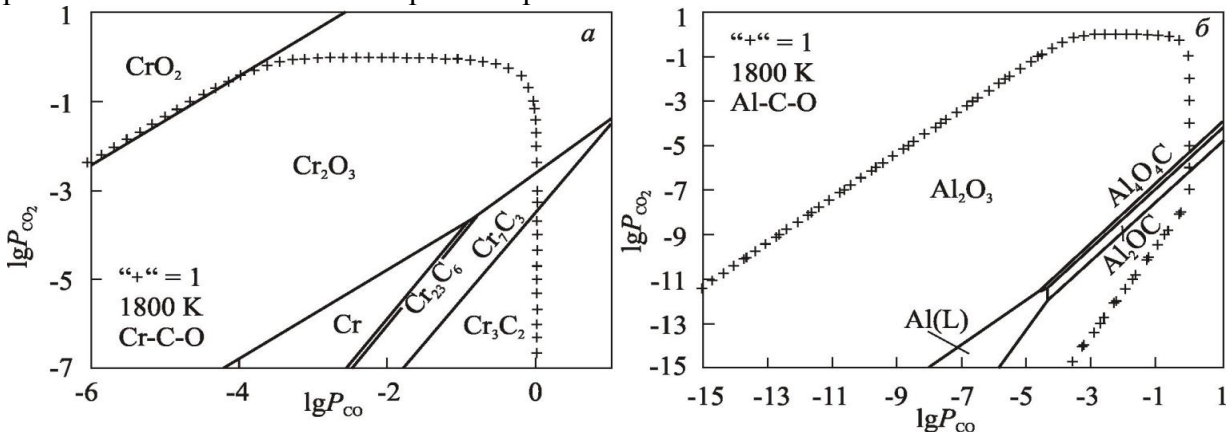


Рис. 7 – Диаграмма доминантных фазовых равновесий в системе Cr-C-O (*а*) и Al-O-C (*б*) при 1800 K в зависимости от давления CO и CO_2.

Построенные выше диаграммы доминантного фазового равновесия справедливы для случая образования чистых фаз. Если в системе образуются конденсированные растворы, то равновесие не может быть выражено такими простыми диаграммами, так как необходимо ввести дополнительные координаты оси химических потенциалов участвующих элементов. Неоднозначность решения задачи нахождения термодинамического равновесия в этом случае вытекает непосредственно из уравнения Гиббса: при равновесии химические потенциалы компонентов в разных фазах равны независимо от количества этих фаз, однако сам факт равенства химических потенциалов недостаточен для однозначного утверждения о достижении равновесия. Это связано с определением химического потенциала μ_i как частной производной по числу молей n, а не по мольной доле X:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right)_{P,T,n_j} \frac{1-X}{\sum_k n_k} \neq \left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right)_{P,T,X_j}$$

Изложенные результаты расчета справедливы для идеальных фаз в закрытой системе Me-Si-O-C. В реальных промышленных условиях выплавки ферросплавов, когда происходит непрерывное удаление газов (предпочтительно CO и в относительно небольшом количестве SiO), локальные условия восстановительных процессов могут существенно отличаться от равновесных. Тем не менее, в этом случае поиск равновесных концентраций и стабильности фаз следует проводить методом минимизации энергии Гиббса, используя термодинамическое представление концентрационной зависимости при заданных температуре и давлении.

Термодинамическое моделирование равновесия фаз в системе Si-O-C-(H). Реальные процессы выплавки кремния, ферросилиция и других видов ферросплавов углеродотермическим способом характеризуются рядом отличительных особенностей и, прежде всего, компонентным составом газовой фазы в подэлектродных реакционных тиглях рудовосстановительных дуговых электропечей. В последние годы нами развита идея о влиянии водорода газовой фазы в подэлектродной реакционной полости на равновесия фаз в системе Si-O-C, Si-O-C-(H) и Si-O-C-Me (Fe, Mn, Cr, Al и др.). Учет содержащегося в газовой фазе Si-O-C-(H) водорода приводит к смещению равновесия таким образом, что температура стабильного существования расплава Si или системы Me-Si ощутимо снижается. Наличие водорода в газовой фазе в подэлектродных реакционных тиглях подтверждается данными высокой растворимости его в кремнии и

кремнистых ферросплавах и выделением его при кристаллизации сплавов, сопровождающееся образованием больших пористых слитков.

Известен ряд экспериментальных работ, посвященных определению растворимости молекулярного водорода в кремнии и железокремнистых сплавах, содержащих 0…100% Si. Температурные зависимости растворимости водорода в жидком и твердом кремнии при 1523…1683 K при P_{H_2} = 1 атм, по данным Т.Б. Костиной и Б.А. Баума [14], описываются уравнениями:

$$\lg K_H^{Si_ж} = \frac{-5780}{T} - 0{,}726; \qquad \text{и} \qquad \lg K_H^{Si_т} = \frac{-12700}{T} - 3{,}97.$$

Температурная зависимость растворимости молекулярного водорода в чистом кремнии описывается уравнением $\lg[\%H]_{Si} = 0{,}0447 - 5312/T$. Растворимость водорода в расплавах системы Fe-Si имеет экстремальных характер с минимумом приблизительно 10…15 см^3/100 г при 50…55% ат Si [14]. Авторы работы [15] описывают температурную зависимость растворимости водорода в модельных сплавах Fe-Si, содержащих 75% мас Si, уравнением $\lg[\%H]_{75\%Si} = -0{,}6638 - 4526/T$. Определению содержания водорода в промышленном ферросилиции посвящены работы [15-17]. Содержание водорода в быстрозакаленных пробах 75%-ного расплава ферросилиция по данным П.В. Гельда и В.И. Явойского [16] составляла: на летке печи, в ковше и слитках соответственно 26,54, 22,40 и 21,20 см^3/100 г. В работе Я.С. Щедровицкого отмечено (со ссылкой на данные [14]), что концентрация водорода в расплаве ферросилиция марки ФС75 при выпуске из печи достигает 30…40 см^3/100 г, что в 3…6 раз превышает его содержание в слитках. В работе [17] установлено, что в пробах сплава ФС75 в начале, середине и конце выпуска из печи (на струе) содержание водорода в ферросилиции составляло соответственно 22,5, 25,5 и 32,5 см^3/100 г, а в начале, середине и конце разливки (после выдержки в ковше) – 17,5, 16,0 и 15,2 см^3/100 г.

Приведенные данные показывают, что содержание водорода в промышленном (коммерческом) ферросилиции превышает его равновесную растворимость в модельных сплавах системы Fe-Si при P_{H_2} = 0,1 МПа и T = 1800…2100 K. Повидимому, это объясняется тем, что в зоне дуг руднотермической электропечи водород существует в молекулярной и атомарной форме. Высока также вероятность образования газообразных ионов водорода в плазме электрической дуги. Так, при плазменно-дуговой плавке на поверхности металлической ванны, контактирующей с дугой (плазменным факелом), образуется зона абсорбции, химический потенциал газа в которой должен быть выше, чем химический потенциал газа, растворенного в металле, поскольку происходит поглощение газа металлом. При температуре приблизительно 6000 K водородная плазма практически полностью атомизирована [18]. Поверхность металлической ванны, не покрытая плазменным факелом, представляет собой зону десорбции, в которой происходит частичная дегазация металла. Соотношение площадей поверхностей зон десорбции и абсорбции определяет, в конечном итоге, превышение концентрации растворенных газов над растворимостью, вычисленной в предложении выполнимости закона Сивертса [18].

При плазменно-дуговой плавке металлов содержание водорода может в несколько раз превышать его стандартную растворимость $[H] = K_{H_2} P_{H_2}^{1/2}$, что отмечается, например, в работе [19], авторы которой связывают это с повышенной активностью частиц газа в столбе электрической дуги. Аналогичные явления, безусловно, должны иметь место в электропечах, выплавляющих кремний кристаллический и ферросилиций (кремнистые сплавы), тем более, что площадь зоны контакта металла с электрической дугой составляет 30…80% площади металлической

ванны в зависимости от содержания кремния (нижняя граница соответствует ферросилицию марки ФС25, верхняя – марки ФС90).

П.В. Гельд и О.А. Есин [20] проанализировали термодинамику реакции $SiO_2 + 2H_2 = Si + 2H_2O$ и показали, что молекулярный водород является гораздо более слабым восстановителем по отношению к SiO_2, чем даже CO. Формальный расчет равновесия в системе Si-O-C-H при температурах 1500…3000 K свидетельствует, что водород не может рассматриваться как восстановитель кремния из кремнезема.

С учетом развитого выше подхода расчета диаграмм стабильности фаз в системе Si-O-C при различных температурах были выполнены аналогичные исследования для этой системы, но содержащие водород. В отличие от использовавшегося формального метода нескольких реакций, в данном случае рассматривали все возможные компоненты газовой фазы, имеющие отрицательные значения энергии Гиббса реакций образования при данной температуре и давлении. Таким образом, не было необходимости в привлечении отдельных гипотез об атомизации молекул водорода или реакций с участием водяного пара. Результаты расчетов показаны на рис. 8 для температур 2100(*а*) и 2500 (*б*).

Для визуализации степени влияния водорода газовой фазы на положение линий и точек, соответствующих моно- и нонвариантным равновесиям сосуществующих конденсированных фаз диаграмма Si-O-C-H совмещена с диаграммой Si-O-C (рис. 4 и 5), рассчитанной с использованием тех же термодинамических данных, и указанием соответствующих изобар. При 2100 K, когда изобара не пересекает область устойчивости кремния, добавка водорода снижает парциальное давление CO_2, но практически не влияет на сдвиг равновесия в случае атмосферы с высоким восстановительным потенциалом (большое парциальное давление CO). Для 2500 K и равновесия с оксидом кремния эффект водорода аналогичный (фактически эффект разбавления), но отличается в области устойчивости кремния и газообразного SiO (рис. 8, *б*), наблюдаемых при более низком содержании CO_2 чем в случае без водорода.

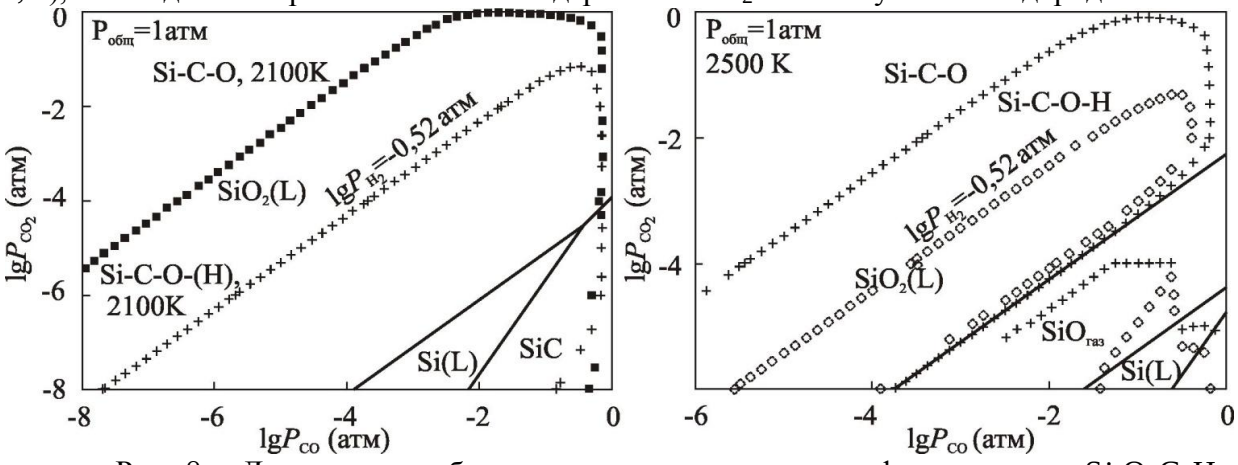


Рис. 8 – Диаграмма стабильности конденсированных фаз в системе Si-O-C-H при 2100 (*а*) и 2500 K (*б*). Изобара для системы Si-O-C обозначена как «■» (а) и «+» (*б*), изобара для Si-O-C-H с 0,3 атм водорода как «+» (*а*) и «◊» (*б*) соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие водорода в подэлектродных газовых полостях ванны руднотермической электропечи при водит к большей стабильности Si и SiC.

Обнаруживаемое высокое содержание водорода в ферросилиции является следствием повышенного парциального давления водорода в подэлектродных полостях и это следует учитывать при термодинамическом анализе реакций углеродотермического восстановления кремния. Хотя водород непосредственно не восстанавливает оксид кремния, наличие его в системе Si-O-C-H влияет на

стабильность кремния в реальных условиях выплавки кремния в руднотермических электропечах.

Источником водорода в ваннах электротермических печей при выплавке кремния и кремнистых ферросплавов является влага шихтовых компонентов. Одним из виртуальных механизмов образования водорода является взаимодействие паров воды с кремнием в верхних горизонтах ванны печи, который по Н.В. Толстогузову [7, 21] образуется по реакции диспропорционирования монооксида $2SiO \rightarrow SiO_2 + Si$. Однако этот процесс имеет ряд кинетических затруднений и не может рассматриваться как исходный компонент, участвующий в реакции $Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$. Результаты термодинамических расчетов подтверждают, что в условиях выплавки кремния более предпочтительна реакция $SiO_{газ} + H_2O = SiO_2 + H_2$. При этом следует иметь ввиду, что поступающий в реакционную зону кремнезем, образовавшийся по приведенной реакции, требует дополнительного количества углеродистого восстановителя сверх стехиометрически необходимого.

В практике производства кремнистых сплавов (кристаллического кремния, ферросилиция, ферросиликохрома и др.) расчет необходимого количества углерода восстановителя основан на составлении материальных балансов плавки. При этом учитываются следующие статьи расхода: на восстановление кремния из кремнезема (кварцита, золы коксика) по стехиометрической реакции $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$; на реакции образования монооксида кремния с потерей части $SiO_{газ}$ вместе с колошниковым газом; на реакции восстановления примесных металлов (алюминия, кальция, бария и др.) при переходе их в ферросилиций; на окисление углерода восстановителя на колошнике (угар); потери незначительной части SiC с печными шлаками, содержащими от 10 до 25% мас. SiC; потери незначительной части сплава в виде корольков ферросилиция со шлаком. Полагают при этом, что влага, вносимая в печь шихтовыми материалами, испаряется на колошнике или в верхних горизонтах электропечи. Отличительной чертой разработанной нами модели в аспекте обсуждаемого эффекта является учет влияния водорода газовой фазы на равновесие процесса углеродотермического восстановления кремния из кремнезема при производстве кремнистых сплавов. Причем не имеет значение вносится ли водород в газовую среду в молекулярной форме, в составе углеводородов или образуется в высокотемпературных зонах при взаимодействии влаги шихты с монооксидом кремния, например по реакции $SiO_{газ} + H_2O = SiO_2 + H_2$. Для интерпретации потребного избытка именно эта реакция является определяющей, поскольку на восстановление SiO_2, образующегося от окисления монооксида кремния $SiO_{газ}$ парами воды, требуется дополнительное количество углерода, которое, в известном смысле, можно считать непроизводительным.

Источниками поступления влаги в реакционные зоны ванны печи могут быть кварцит и углеродистые восстановители. В кварците влага содержится в газо-жидкостных (флюидных) включениях [22, 23], в составе которых летучие компоненты (прежде всего вода), участвующие в магматических процессах как в виде растворенных в расплаве веществ, так и самостоятельной флюидной фазы. Содержание воды в кварцитах может достигать 0,5% при среднем значении ~0,3% [22, 23]. Важным источником поступления влаги в высокотемпературные зоны ванны печи является углеродистый восстановитель.

По данным исследований P.Schewe, J. Riordon, B. Stein [24] сеть пор («диаметр» наименьших из которых составляет около 2 нм) в углях и коксе, используемых в качестве восстановителей в электротермических процессах, имеет фрактальную структуру с фрактальной размерностью $D_c \approx 3$. Образцы для исследований получали при обработке каменного угля при 1023 K водой. По оценкам [24] поверхность поровой структуры составляет не менее 1000 $м^3/г$. Влага, адсорбированная поверхностью пор, связана с поверхностью материала наведенными

дипольным моментом молекул воды Ван-дер-Ваальсовыми силами с энергией связи, равноценной энергии идеального газа при давлении 2000 МПа. Эта оценка энергии адсорбции хорошо совпадает с данными работы [25], где для воды мономолекулярной адсорбции приводятся значения энергии 40…120 кДж/моль, а для воды полимолекулярной адсорбции – менее 40 кДж/моль. Термическая активация десорбции и испарения воды при таких значениях энергии адсорбции в соответствии с правилом Трутона $\Delta H_{\text{пар}} = 10{,}4RT$ [26] требуется температура до 1850 К.

Фрактальная размерность пор угля D_p = 2,8…3,0, обработанного водяным паром при высокой температуре в работе P. Pfeifer и др. [27], была выявлена по характеру малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на образце, а также с помощью сканирующего туннельного микроскопа. При окислении угля водяным паром стенки между микроскопическими полостями разрушились и возникла хаотическая система взаимосвязанных каналов с диаметрами от 1,5…2,0 до 300…340 нм. По расчетам на поверхности нанопор может адсорбироваться до 7% влаги, которая не определяется техническим анализом углеродистого восстановителя.

Движение молекул воды в каналах нанопористой структуры углеродистого восстановителя нельзя рассматривать как движение газа в приближении сплошной среды. Е.В. Калашников и Б.З. Певзнер [28] предложили рассматривать такое движение как дислокационно-динамическую диффузию в модели Френкеля-Канторовой, учитывающую локальное сохранение импульса при взаимодействии с периодическим потенциальным полем, создаваемым атомами, формирующими стенки канала. Помимо модуля сдвига материала в рамках предложенной модели энергия активации диффузии зависит от поляризуемости молекул (частиц) диффузанта. Поскольку поляризуемость атома инертного газа на порядок ниже поляризуемости дипольных молекул воды, диэлектрическая проницаемость которой в тонких пленках к тому же значительно снижается (с 81 в объеме до 3…40 нм, составляя 3-4 в пленках толщиной 0,5…0,6 нм сколько-нибудь заметный массоперенос, связанный с преодолением активационного барьера высотой 1,25эВ (120 кДж/моль) при каждом единичном «диффузионном» смещении, будет наблюдаться по достижении температуры, составляющей не менее 1390 К. В условиях двумерной диффузии на поверхности пор время, необходимое для удаления влаги из материала, значительно превысит время пребывания восстановителя в ванне электропечи.

Углеродистый восстановитель служит не только «поставщиком» влаги в руднотермическую печь, но является еще и средством «транспорта» ее в реакционную зону. По мере расходования кусочков кокса на восстановительные процессы содержащаяся в них связанная вода высвобождается и принимает активное участие, как это показано выше, в физико-химических восстановительных процессах высокотемпературных реакционных зон электропечи при выплавке кремния и кремнистых ферросплавов.

Таким образом, непроизводительный расход углеродистых восстановителей (металлургического коксика, антрацита, древесного угля и др.) обусловлен не столько процессом диспропорционирования $SiO_{кон}$ в верхних горизонтах ванны печи, а преимущественно окисление $SiO_{газ}$ газами (H_2O, CO_2, O_2) до кремнезема с последующим восстановлением его до кремния (частично до SiO), что сопровождается повышением против стехиометрического количеством расходом восстановителей [29, 30].

Заключение. Кристаллический кремний представляет собой многофункциональный материал широко используемый во многих отраслях промышленности – от цветной, черной металлургии, химической промышленности, электросварного производства до получения высокопрочных композитных материалов на основе его соединений для космической техники, огнеупорной промышленности и не крупномасштабных, но очень важных производств, например, прецизионных

изделий в приборостроении и др. Кристаллический кремний получают восстановлением природных видов кремнезема (короля геологических материалов) кварца (кварцитов) углеродом в мощных рудовосстановительных дуговых электропечах.

Промышленное производство кристаллического кремния – один из наиболее материало- и энергоемких процессов в области рудной электротермии. Его последующая очистка от примесей при получении полупроводникового и солнечного кремния также сопряжена с большим удельным расходом электроэнергии и относительно низким выходом годного. Поэтому одной из главных задач в области выплавки кристаллического кремния и кремнистых ферросплавов является снижение удельного расхода электроэнергии и повышение полезного использования минерально-сырьевых ресурсов.

В ретроспективе выбор технологических параметров процесса получения кремния основывался в основном на анализе данных промышленного производства с постепенным совершенствованием каждой технологической стадии и электрических режимов плавки. Разработанные термодинамические модели процессов восстановления кремния из кварца (кварцита) углеродом имели ряд некорректных термодинамических положений и допущений. Предложенные авторами физико-химические модели и выполненные компьютерные расчеты позволяют достоверно оценивать температурные условия фазовых превращений в системах Me-Si-O-C-(H) с учетом образования промежуточных продуктов восстановительных процессов (карбидов и оксикарбидов элементов).

Исходя из результатов компьютерного моделирования и анализа промышленной практики выплавки кристаллического кремния авторами научно обосновано влияние водорода в составе газовой фазы высокотемпературных реакционных зон в ваннах рудовосстановительных печей, а также механизм процессов, обусловливающий непроизводительный удельный расход углеродистых восстановителей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Gasik M.M., Gasik M.I.* Phase equilibria in the Si-O-C and Al-O-C systems // International Conference ADVANCES IN METALLUPGICAL PROCESSES AND MATERIALS. Maj 27-30, 2007. Dnipropetrovsk, Ukraine, Vol. 1. P.52-57.

2. *Куликов И.С.* Термодинамическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1969. – 576с.

3. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ: Справоч. изд. в 4 т., 8 кн./Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. /Под ред В.П. Глушко. – Т. 2, кн. 2. – М.: Наука, 1979. – 344с.

4. *Миндин В.Ю., Мазмишвили С.М.* Термодинамический анализ взаимодействия в системе двуокись кремния-углерод //Журн. прикл. химии. – 1984. - №5. – С.1204-1206.

5. *Hatchison S.G., Richardson L.S., Wal C.M.* Carbothermic Reduction of Silicon Dioxide: A Thermodynamic Investigation //Met. Trans.. – 1988, - V. 198. – P.249-253.

6. *Рябчиков И.С.* Термодинамические исследование системы Si-O-C при высоких температурах //Изв. АН СССР. Металлы. – 1966. - №2. – С.11-19.

7. *Толстогузов Н.В.* Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 238с.

8. *Бердников В.И.* Применение балансового термодинамического анализа к исследованию механизма восстановления кремния в ферросплавной печи //Сталь. – 1991. - №2. – С.42-45.

9. *Пономаренко Ю.Г.* Расчеты к модели углеродотермического восстановления кремния в электропечи //Там же. - №4. – С.35-37.

10. *Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В.* Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния и алюминия. – Новокузнецк: Сибир. ГПУ, 1995. – 250с.

11. *Влияние* водорода печной газовой фазы на термодинамическую стабильность компонентов конденсированной фазы в системе Si-O-C-(H) /М.И. Гасик, М.М. Гасик, В.Л. Зубов, О.И. Поляков //Сталь. – 2002. - №12. – С.30-35.

12. *Гасик М.И., Лякишев Н.П.* Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП «Интермет-Инжиниринг», 1999. – 764с.

13. *Гасик М.И., Гасик М.М., Поляков О.И., Зубов В.Л.* Термодинамическая модель процесса выплавки ферросилиция в высокомощных рудовосстановительных электропечах //Сталь. – 2003. - №3. – С.37-47.

14. *Костина Т.Б., Баум Б.А.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа с кремнием //Журн. физ. химии. – 1971. – Т. XLV, вып. 4. – С.813-815.

15. *Klean O.S. Engh T.A.* Dissolved impurities in FeSi development of a filter sampler //INFACON-7. – Trondheim, Norwewey, 1995. – P.441-516.

16. *Гельд П.В., Явойский В.И.* Изучение причин растворения газов в ферросплавах. – Свердловск: УПИ, 1950. – 138с.

17. *Личман В.С., Кравченко В.А., Серебренников А.А.* Улучшение качества 75%-ного ферросилиция машинной разливки //Сталь. – 1970. - №4. – С322.

18. *Григоренко Г.М., Помарин Ю.М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке /Отв. ред. Б.Е. Патон. – Киев, Наук. думка, 1989. – 200с.

19. *Houden D., Milner D.* Hydrogen absopbtion in arc melting //British Welding. 1963. – 10, №6. – P.304-316.

20. *Гельд П.В., Есин О.А.* Физическая химия пирометаллургических процессов. –Ч. 1. – Свердловск: Металлургиздат, 1950. – 516с.

21. *Толстогузов Н.В., Елкин К.С., Толстогузов В.Н.* Исследование закономерностей расхода углерода при плавке сплавов кремния // Сталь. – 1995. - №10. – С.40-42.

22. *Ремизов В.И., Макеев А.Б., Патова В.А.* Характеристика флюида из газово-жидких включений в кварце проявления Ичетью, Средний Тима И. //КВАРЦ. КРЕМНЕЗЕМ: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. – 2004. С. 134-136.

23. *Экспериментальная* и техническая петрология /Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, А.М. Батанова, Т.И. Щекина, П.Ю Плечов [students.web.ru/db /msg.html?mid=1164637&url=index.html].

24. *Schewe P., Riordon J., Stein B.* Fractal Carbon Nanopore Network //Phys. Rev. Lett. – v.18. – March 2002 [ojps.aip.org/prl/help.jsp].

25. *Королев В.А.* Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы //Соросов. образоват. журн. – 1996. - №9. – С.79-85.

26. *Гиршфельд Дж., Кёртис Ч., Бёрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с анг. – М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1961. – 929с.

27. *Nearly* Space-Filing Fractal Networks of Carbon Nanopores /P. Pfeifer, F. Ehrburger-Dolle, T.P. Rieker e.a. //Phys. Rev. Lett. – v.88. – Feb 2002 [ojps.aip.org/prl/help.jsp].

28. *Калашников В.В., Певзнер Б.З.* Движение атома гелия по каналу соразмерного диаметра в рамках модели Френкеля-Канторовой //Физ. тв. тела. – 2002. – Т.44, вып. 2. – С. 283-288.

29. *Гасик М.И., Зубов В.Л., Поляков О.И.* Проблема непроизводительного использования восстановителей при выплавке ферросплавов //Сталь. – 2002. - №3. – С.81-84.

30. *Толстогузов Н.В., Елкин К.С., Толстогузов В.Н.* Исследование закономерностей расхода углерода при плавке сплавов кремния //Там же. – 1995. - №10. – С.40-42.

УДК 669.15 – 198.66

АНАЛИЗ ИНФОРМАЦИОННОГО РЕСУРСА ДАННЫХ О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА, КРЕМНИЯ И РАСТВОРОВ МАРГАНЕЦ-КРЕМНИЙ

А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик

Постановка задачи исследования. Металлический марганец (ГОСТ 6008-90) и ферромарганец (ДСТУ 3547-97) получают силикотермическим способом в дуговых электропечах, восстанавливая марганец из шлака передельным силикомарганцем (при выплавке марганца) или товарным ферросиликомарганцем (при получении ферромарганца среднеуглеродистого). Плавки ведут с использованием в составе исходных шихтовых материалов марганцевого агломерата, ферросиликомарганца и извести. Определяющей процесс восстановления марганца кремнием является приведенная ниже реакция:

$$2{,}5(2MnO\cdot SiO_2) + 6(CaO) + 1{,}5[Si]_{Mn} \rightarrow 3[Mn] + 4[2(Ca_{0,75}Mn_{0,25})O\cdot SiO_2]$$

Силикотермический способ получения марганца (ферромарганца) можно реализовать как процесс рафинирования безжелезистого силикомарганца (ферросиликомарганца) от кремния закисью высокомарганцевого шлакового расплава. В связи с этим весь технологический процесс можно условно разделить на два периода. В первом периоде взаимодействие кремния с закисью марганца шлака происходит в кинетическом режиме. По мере снижения концентрации кремния в марганце и закиси марганца в шлаке кинетический режим замещается диффузионным, вследствие чего существенно замедляется скорость дальнейшего окисления кремния. С целью ускорения плавки на завершающей стадии второго периода при получении среднеуглеродистого ферромарганца по действующей технологии шлак и металл перемешивают воздухом, подавая его по стальной трубке, погруженной в шлак на границу раздела шлак-металл. При этом окисление кремния и частично марганца сопровождается непроизводительными потерями кремния, растворенного в металлической ванне.

Выплавка металлического марганца (ферромарганца) силикотермическим способом в дуговых электропечах ведется при активном контакте жидкого марганецсодержащего основного шлака с печной атмосферой (воздухом), характеризующейся высоким окислительным потенциалом. Марганец, содержащийся, в основном, в виде катионов Mn^{2+} в верхних слоях жидкого шлака окисляется до катионов высшей валентности Mn^{3+}. На границе шлак-металл происходит окисление кремния кислородом анионов марганца высшей его валентности. Вследствие этого процесса расходуется дополнительное количество исходного силикомарганца (ферросиликомарганца).

Задачей настоящей работы является обобщение и анализ информационного ресурса данных о структурных характеристиках и вязкости жидких марганца, кремния и расплавов системы марганец-кремний, поскольку динамическая и кинетическая вязкость является при принятых температурных режимах плавки определяющим параметром технологического процесса в целом. Результаты анализа – предпосылки данных для выбора научно обоснованных параметров технологии получения среднеуглеродистого ферромарганца силикотермическим способом дуплекс-процессом дуговая электропечь – газокислородный конвертер с донной подачей энергоносителей – кислорода, природного газа и аргона.

Выявление закономерностей наиболее достоверных зависимостей вязкости, коэффициентов диффузии в металлических расплавах от температуры имеет не только

теоретическое, но и практическое значение при моделировании параметров технологических процессов в расплавах и газовых фазах с применением подобия критериев физических явлений, опирающихся на размерностях величин. Как известно, в подобие критериев (Шмидта – Sc = υ/D, Прандтля – Pr = υ/a = $\mu \cdot c_p/\lambda$) входят коэффициенты кинематической вязкости жидкости υ.

Структурные характеристики жидкого марганца. ***Количественное описание структуры металлических расплавов.*** Результаты многочисленных дифракционных исследований атомной структуры металлов и сплавов в жидком состоянии свидетельствуют о ее близости к их структуре в кристаллическом (твердом) состоянии.

В ретроспективные периоды времени изучение структуры металлических расплавов основывалось на данных изменения структурно-чувствительных свойств, как по плотности, *вязкости*, электропроводности, магнитной восприимчивости и др. Эти экспериментальные данные позволяли лишь косвенно представить структурную картину металлического расплава металла и создавать вероятные модели. С развитием дифракционных методов исследований жидкого состояния веществ (рентгено- и электронографии, нейтронографии) стало возможным получать количественную информацию для расчетов структурных параметров расплавов, в том числе марганца, кремния и их сплавов. К числу структурных параметров расплавов или твердых веществ относятся: 1) равновесные атомные расстояния; 2) числа ближайших соседей; 3) среднеквадратичные отклонения атомов; 4) радиусы корреляции в расположении частиц и др. Значительный вклад в развитие теории и методов дифракционных исследований внесли Н. А. Ватолин и Э. А. Пастухов [1].

Параметры структуры ближнего порядка жидких металлов определяются по методу построения функции радиального распределения атомов (ФРРА), обозначаемой ρ(r), которая, по существу, характеризует атомную плотность металлического расплава. Зависимость интенсивности рассеянных жидкостью рентгеновских лучей от угла рассеяния I(θ), определяемая экспериментально, связана с функцией ρ(r) выражением:

$$I(\theta) = Nf^2(\theta)\left\{1 + 4\pi\int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin qr}{qr} r^2 dr\right\},$$

где N – число рассеивающих центров; f(θ) – атомный факторрассеяния; $f^2(\theta)$ – интенсивность излучения, рассеянного одним атомом; $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$; λ – длина волны; 2θ – угол рассеяния; ρ_0 – средняя атомная плотность, равная числу атомов в единице объема. Физический смысл ФРРА состоит в том, что она характеризует локальную плотность распределения атомов, а произведение $4\pi r^2\rho(r)$ определяет число атомов в сферическом слое на расстоянии от r до r + dr от начального атома. Отношение $\rho(r)/\rho_0 = q(r)$ представляет относительную функцию радиального распределения атомов в жидком металле. Структурный фактор $a(q) = I(q)/(Nf^2(q))$ и может быть найден по экспериментальной функции I(q). Он связан с относительной функцией радиального распределения атомов преобразованием Фурье. Функция (ФРРА) может быть построена по результатам дифракционного эксперимента. Произведение $4\pi r^2\rho(r)$ характеризует число атомов в сферическом слое единичной толщины, $\rho(r)/\rho_0 = q(r)$ – отклонение локальной плотности жидкости (расплава марганца) от ее средней величины. На небольших расстояниях (до 1,0-1,5 нм) функция $4\pi r^2\rho(r)$ осциллирует (от лат. oscillare (колебаться)).

Эти осцилляции и являются свидетельством упорядоченности в жидкости. На расстояниях, соответствующих максимумам (минимумам) ФРРА, размещение соседних атомов более (менее) предпочтительно. Положения максимумов ФРРА соответствуют межатомным расстояниям в жидкости, а площади под ними – числу соседей

(координационное число КЧ). Интеграл $\int_{r1}^{r2} 4\pi r^2 \rho(r) dr$ равен числу частиц в сферическом слое толщиной $r_2 - r_1$. На больших расстояниях (свыше 1,0-1,5 нм) $\rho(r) \rightarrow \rho_0 \rightarrow q(r) \rightarrow 1$, т.е. корреляция в расположении атомов, разделенных большим расстоянием, не наблюдалась, поэтому принято, что в жидкости имеется только ближний порядок. Функцию $\rho(r)$ называют парной или бинарной функцией радиального распределения атомов (ФРРА).

Дифракционные измерения, проведенные с целью изучения структуры жидкого марганца при 1260 °С, т. е. вблизи температуры плавления, позволили установить следующее. Положение первого пика структурного фактора $q_1 = 28{,}3$ нм$^{-1}$, второго пика $q_2 = 51{,}9$ нм$^{-1}$. Отношение $q_2/q_1 = 1{,}83$. Радиус первой координационной сферы $r_1 = 0{,}267$ нм и второй – $r_2 = 0{,}50$ нм; $r_2/r_1 = 1{,}37$; КЧ=10,9. Для сравнения ниже приведены значения соответствующих параметров, характеризующих структуру жидких железа при 1600 °С и кремния при 1475 °С.

Таблица 1 – Значения соответствующих структурных параметров Mn, Fe, Si

металл	q_1, нм$^{-1}$	q_2, нм$^{-1}$	q_2/q_1	r_1, нм	r_2, нм	r_2/r_1	КЧ
Mn	28,3	51,9	1,83	0,267	0,50	1,87	10,9
Fe	29,8	54,6	1,83	0,258	0,48	1,86	10,6
Si	29,0	34,0	1,17	0,252	0,36	1,42	н. д.

Температурные зависимости динамической и кинематической вязкости жидкого марганца. Экспериментальные определения вязкости жидкого марганца выполнены Е. С. Левиным и П. В. Гельдом [2]. Динамическая (η) и кинетическая (υ) вязкость марганца исследовалась в интервале температур 1553-1993 К. Вязкость вычислялась по логарифмическому декременту затухания во вращающемся магнитном поле. Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2.

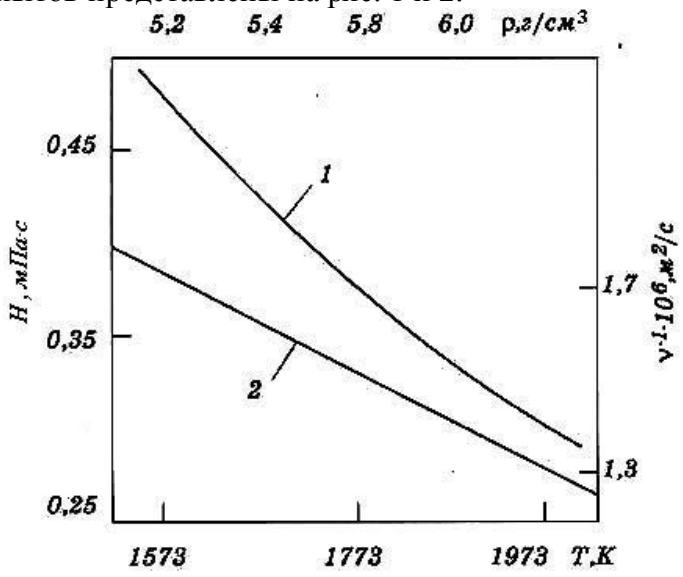


Рис. 1 – Зависимость динамической (1) и кинематической (2) вязкости от температуры жидкого марганца и его плотности [2].

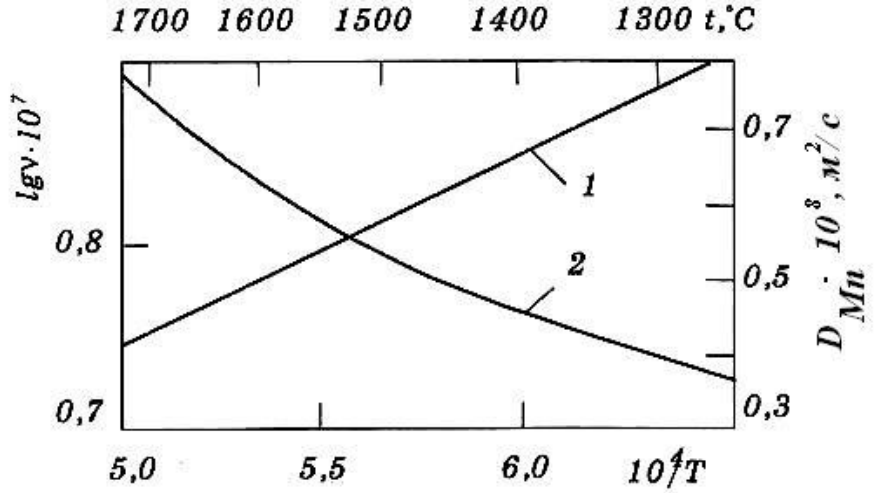


Рис. 2 – Политермы кинематической вязкости (1) и самодиффузии (2) жидкого марганца [2].

Из данных рис. 1 и 2 следует, что повышение температуры жидкого марганца от 1573 до 1993 К сопровождается существенным снижением вязкости, что обусловлено изменением в структуре расплава марганца. Энергия вязкого течения E_{η}^{Mn}, рассчитанная исследователями по наклону прямой – lgυ(T^{-1}), оказалась равной $19{,}9 \cdot 10^5$ Дж/моль. По данным других работ эта величина имеет отличающиеся значения.

Повышение температуры от 1553 до 1993 К обусловливает рост значений коэффициента самодиффузии марганца D_{Mn} от $0{,}38 \cdot 10^{-8}$ до $0{,}78 \cdot 10^{-8}$ м^2/с, т. е. ~ в два раза (рис. 2). Зависимость измеренной плотности жидкого марганца от температуры имеет вид, г/см^3: $\rho_{Mn} = 9{,}71 - 2{,}22 \cdot 10^{-3}T$.

Выше были проанализированы экспериментальные данные о вязкости жидкого марганца, полученные, в основном, учеными уральской школы в 60-70 годах. В 80-е годы опубликованы результаты экспериментальных исследований вязкости жидкого марганца, выполненных зарубежными авторами. K. Ozbagi, H. Schlarg и др. [3] исследовали вязкость марганца методом крутильных колебаний цилиндрического алундового тигля с расплавом жидкого марганца.

Источником света оптической системы регистрации колебаний служил лазер. Для определения декремента затухания проводили измерения моментов времени, когда отраженный от колеблющегося зеркальца луч лазера попадает в фоторезистор, расположенный под фиксированным углом к падающему лучу. Зависимость динамической вязкости η (МПа·с) от температуры описывается выражением: $\ln\eta = (46513 \pm 623) / RT - (1{,}716 \pm 0{,}374)$. Энергия вязкого течения, как следует из этой формулы, равна E_{η}^{Mn}=46,513 кДж/моль, что близко к величине E_{η}^{Fe} для железа 41,4. Заметим, что эксперименты [5] проводили в атмосфере водорода. Известно, что жидкий марганец абсорбирует исключительно большое количество водорода. К сожалению, в работе [5] не указано, было ли замечено влияние растворенного водорода на вязкость жидкого марганца.

Иохидо Акато [4] (1987 г.) выведено несколько безразмерных величин экстраполяцией их к атомной шкале Периодической системы Д.И. Менделеева. Безразмерные величины оказались приблизительно постоянны для большинства жидких металлов. Получено уравнение для расчета коэффициента вязкости, имеющего вид: $\eta = 4{,}87 \cdot 10^{-4} V^{1/6} (\rho\gamma\theta^{0{,}63})^{1/2}$, где ρ – плотность, кг/м^3; V – атомный объем, м^3/моль; γ – поверхностное натяжение расплава, Н/м; θ – приведенная температура, К. Поверхностное натяжение рекомендуется рассчитывать по выражению: $\gamma = 0{,}86 \cdot 10^{-7} T_{пл} \cdot V^{-2/3} \theta^{-0{,}81}$, где $T_{пл}$ – температура плавления, К. Для расчета коэффициента самодиффузии D получена формула $D = 6{,}23 \cdot 10^{-3}\ \eta/\rho$. Проведенное [4] сравнение

вычисленных величин η, γ и D с экспериментальными данными показывает хорошее согласие между ними, хотя для некоторых металлов наблюдается и значительное отклонение.

Разработан подход по установлению связи политерм вязкости при различных значениях квантовых эффектов. Развит новый перспективный метод изучения вязкостных характеристик металлов методом вибротермографий [5]. Использование этого метода для определения вязкости марганца и его сплавов может дать более точные данные.

Анализ температурных зависимостей динамической и кинетической вязкости кремния. В отличие от большинства химических элементов плавление кремния, т.е. переход из твердого в жидкое состояние сопровождается уменьшением объема на 9 %. Для жидкого состояния кремния уравнение зависимости плотности от температуры имеет вид:

$$\rho_m\,(Si) = 2554{,}5 - 0{,}1705(T - 1686)°C, \qquad кг/м^3\ .$$

Экспериментальные результаты по влиянию температуры на вязкость чистых металлов (неметаллов) табулированы в монографии коллектива авторов «Кремний и его сплавы» [6]. Согласно [6] кинетическая вязкость υ жидкого кремния после некоторого перегрева относительно $T_{пл}$ достаточно хорошо описывается экспонентным уравнением Аррениуса:

$$\upsilon = \upsilon_0 \cdot \exp(E_\upsilon / RT),$$

где E_υ – энергия активации вязкого течения.

Вязкость чистых металлов коррелирует с другими свойствами. Однако подобные корреляции трудно использовать для количественного предсказания вязкости. В этом аспекте лучше подходит корреляция Андраде:

$$\eta(T_{пл}) = C_A \frac{\sqrt{A \cdot T_{пл}}}{V^{2/3}},$$

где A – атомная масса; V – молярный объем при температуре плавления; C_A – коэффициент Андраде.

Экспериментальные результаты по вязкости чистых металлов и полупроводников приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Значение вязкости жидких элементов по корреляции Андраде

элемент	$T_{пл}$, К	V, 10^{-6} ($м^3$/моль)	$\eta(T_{пл})$, мПа·с	C_A, 10^{-7} Дж/(К·$моль^{1/3}$)$^{1/2}$	E, кДж/моль	B=E/RT	η_0, мПа·с
Mn	1517	9,58	5	2,5	20-46,5	1,6-3,7	0,12-1,02
Fe	1809	7,96	5,5	2,18	41,4	2,75	0,37
Si	1685	11,2	0,8	0,6	27-36	1,6-2,6	0,06-0,12

В грубом приближении коэффициент Андраде является величиной постоянной, особенно если рассматривать только металлы, для которых $C_A=(1{,}8\pm0{,}4)\cdot10^{-7}$ Дж/(К·$моль^{1/3}$)$^{1/2}$. Значение величин C_A для Mn и тугоплавких металлов, как отмечали [12], ненадежны, хотя и включены в таблицу.

Б.А. Баум и др. [6] установили, что кинематическая вязкость кремния уменьшается с ростом температуры и убывает заметно быстрее, чем по простому экспоненциальному закону:

$$\upsilon = A \cdot \exp(E / RT),$$

где E – энергия активации вязкого течения, численно равна тангенсу политермы, построенной в координатах $\lg \upsilon - T^{-1}$.

Численные значения величин кинематической (υ) и динамической (η) вязкости приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Зависимость изменения величин кинематической (υ) и динамической (η) вязкости кремния от температуры

Температура, К	$\upsilon \cdot 10^{-2}$, $м^2/с$	η, мПа·с
1700	0,241	0,599
1770	0,223	0,550
1800	0,216	0,530
1860	0,206	0,503

Данные табл. 3 свидетельствуют, что кинематическая (υ) и динамическая (η) вязкости кремния с повышением температуры от 1700 К до 1860 К снижается на 14%.

Температурные зависимости динамической и кинетической вязкости расплавов системы марганец – кремний. Вязкость расплавов системы марганец – кремний непосредственно коррелируют с термодинамическими свойствами, сведения о которых приведены в ряде обзоров данных теоретических и экспериментальных исследований [6-7].

Для расплавов этой системы характерно сильное межчастичное взаимодействие компонентов с преобладанием в химической связи ковалентной составляющей .

В монографии И. Пригожина и Р. Дэфея [8], посвященной фундаментальным проблемам химической термодинамики, показано, что термодинамические свойства расплавов по составу, подобных марганец-кремниевым, хорошо аппроксимируются моделью ассоциированных растворов.

Уральской школой металлургов (П.В. Гельд, Н.А. Ватолин и др.) в 60-70-ые годы проведены обширные теоретические и экспериментальные исследования, в которых установлено, что сложный характер зависимости свойств расплавов системы марганец – кремний обусловлен особенностями межчастичного взаимодействия и возникновением в них квазимолекулярных микрогруппировок с достаточно жесткими, локализованными связями. Причем, наиболее отчетливо эти процессы развиты в расплавах, близких по составу соединениям Mn_5Si_3 и MnSi. Вместе с тем в работах А.И. Зайцева и Б. М. Могутнова [9,10], которая ниже цитируется, участие Mn_5Si_3 не подтверждается, а обосновывается тот факт, что структурными единицами расплавов системы Mn-Si являются мономерные частицы и асоциаты MnSi и Mn_2Si.

Механизм вязкого течения рассматривается на основе современных представлений теории ассоциированных растворов о строении жидкости. Наряду с квазимолекулами при объяснении ряда структурночувствительных свойств металлических расплавов с сильным межиластичным взаимодействием компонентов, характерных и для расплавов системы Mn-Si в прежних работах применялись также термины «сиботаксисы» и «кластеры». В последующие годы интерпретация вязкостных свойств широкого класса расплавов основывается на основе модели ассоциированных растворов. Основные суть и положения модели вязкостных свойств расплавов металлических систем определяются *энергетическими и размерными* факторами. Как правило, вязкое течение (вязкость) более чувствительно к *энергетическому*, чем к *размерному* фактору.

При анализе различных факторов на вязкое течение расплавов выделены две группы растворов (жидкостей): неассоциированных и ассоциированных. По Я.И. Франкелю [11] энергия элементарного акта вязкого течения в жидкостях первой группы определяется двумя процессами – образованием вакансии и перемещением в нее «единицы течения». Смысл «вакансионных» ограничений состоит в том, что размер «единицы течения» превышает размер вакансии. Объем V и радиус r_{VAC} вакансии можно рассчитать по уравнению [12]:

$$V = \frac{4}{3} r_{VAC}^3 = 0{,}68\left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}},$$

где k – постоянная Больцмана; σ – поверхностное натяжение.

В ассоциированной жидкости процессы ассоциации практически не влияют на размер вакансий и единицами течения являются мономеры. Для разрыва связи атома с ассоциатом необходима дополнительная энергия.

При неизменности размерного фактора дополнительный вклад в энергию активации вязкого течения в ассоциированной жидкости будет определяться энергией Гиббса образования ассоциатов [8].

А.И. Зайцев и др. [9,10] разработали механизм вязкого течения с формальных позиций, полагая, что вязкость идеальной ассоциированной смеси может быть представлена в виде математической комбинации вязкостей и концентраций ее компонентов мономеров и ассоциатов, и что вязкость первых равна вязкости чистых компонентов, а вязкость вторых – служит параметрами модели.

Реализованы оба подхода к описанию вязкости расплава, термодинамические свойства которого аппроксимируются моделью идеальных ассоциированных растворов. В качестве структурных единиц в расплавах системы Mn-Si приняты мономеры Mn_1, Si_1 и ассоциаты MnSi и Mn_2Si, правомерность которых термодинамически обосновано.

Структурными единицами марганец-кремниевых расплавов приняты Mn_1, Si_1 и три ассоциата Mn_3Si, Mn_2Si и MnSi, поскольку существование в жидком состоянии ассоциатов $Mn_{11}Si_{19}$ или Mn_5Si_3 по оценке [9] маловероятно, в основном, по-видимому, из-за размерного фактора ассоциатов. С помощью оптимизационной процедуры, рассчитаны значения изменения энтальпии и энтропии (табл. 4), сопровождающие процессы ассоциации [9]:

Таблица 4 – Значения изменения энтальпии и энтропии ассоциатов

Ассоциаты	$-\Delta H^0_f$, Дж/моль	ΔS^0_f, Дж/(моль·К)
MnSi	93567	– 22,53
Mn_2Si	101066	– 15,15
Mn_3Si	3553	18,48

Как следует из данных рис. 3 доля ассоциата Mn_3Si очень мала и поэтому введение его в соответствующие расплавы практически не оказывает влияния на результаты расчетов термодинамических характеристик.

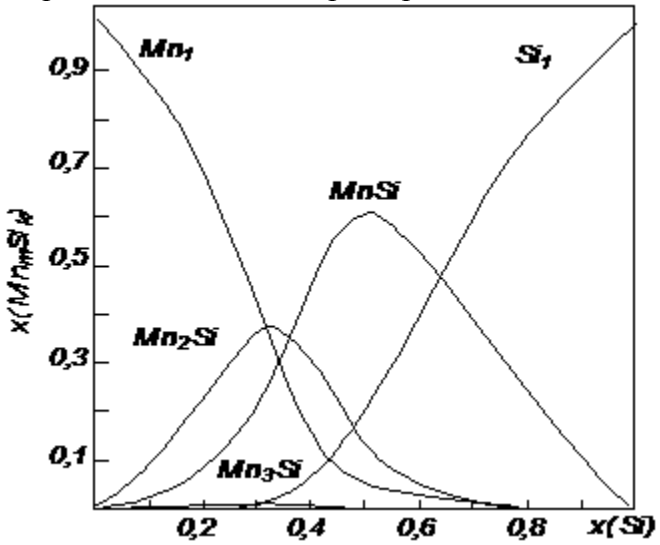


Рис. 3 – Концентрации компонентов ассоциированного раствора марганец – кремний при 1873 К [18].

Расчеты динамической вязкости (параметров модели) расплавов выполнены практически во всей концентрационной области системы Mn-Si при температурах 1673 и 1873 К.

Сравнение величин «вязкости», «энергии активации» и «предэкспоненциальных множителей» позволило [9] выявить близость величин E_η (Mn_2Si) к аддитивной сумме энергий активации соответствующих мономерных частиц и энтальпии образования ассоциата Mn_2Si, тогда как ассоциат MnSi характеризуется аномально низким значением энергии активации (табл. 5).

Таблица 5. Значение величин «вязкости», «энергии активации» и «предэкспоненциальных множителей» η_0 компонентов ассоциированного раствора марганец – кремний [9]

Компоненты раствора	MnSi	Mn_2Si	Mn_1	Si_1
$\eta \cdot 10^2$, г/(см·с), 1673 К	4,95	24	4,89	0,7
$\eta \cdot 10^2$, г/(см·с), 1873 К	4,88	10,76	3,84	0,55
$\eta \cdot 10^3$, г/(см·с)	43	0,13	5,08	0,32
E_η, кДж/моль	1,86	104,55	31,49	44,09

Наилучшее описание экспериментальных данных получено в предположении, что «единицами вязкого течения» являются атомы марганца, несмотря на их большой размер (r_{Mn} = 0,13 нм), чем кремния (r_{Si} = 0,1175 нм). Однако, как показали расчеты авторов [9], «единицей вязкого течения» расплавов марганец – кремний являются не атомы, а ионы марганца Mn^{2+} ($r_{Mn^{2+}}$ = 0,091 нм). Причем энергетически образование ионов Mn^{2+} более выгодно при распаде ассоциата MnSi в сравнении с нейтральными атомами, т.е. распад ассоциата MnSi энергетически более предпочтителен на атомы марганца и кремния. Положительное влияние температуры на уменьшение вязкости сплавов марганец – кремний авторы [9] связывают с увеличением размера вакансии, которая ведет к снятию «вакансионных» размерных ограничений.

Таким образом, благодаря фундаментальному теоретическому анализу изотерм вязкости марганец-кремнистых расплавов, авторами [9] установлено, что «единицами вязкого течения» являются мономерные частицы и ассоциаты MnSi (66 % Mn, 27 % Si) и Mn_2Si (79,71 % Mn, 20,29 % Si).

Материалы настоящего аналитического исследования теоретических и экспериментальных работ по проблеме вязкости марганца и марганец-кремнистых сплавов, выявленные основные положения и взаимодействия параметров, определяющих вязкость сплавов в оценке авторов статьи, служат предпосылками для совершенствования силикотермической технологии получения среднеуглеродистого ферромарганца продувкой расплава в конвертере с донной подачей газообразных энергоносителей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург, УрО РАН, 2003. – 354 с.

2. Левин Е.С., Замаруев В.Н., Гельд П.В. Коэффициенты вязкости, самодиффузии и удельного электросопротивления жидкого марганца//Известия АН СССР, Металлы, 1976. - № 2. – с. 113-116.

3. Ozbagi K., Schlurg H., Frohberg M.G. Messungen der Viskosität vor flùssigen Mangan // Arch. Eisenhüttenwessen. 1984. Bd. 55. - № 3. – S. 109-112.

4. Иохидо Акито. Размерный анализ численных характеристик жидких металлов при температурах вблизи точки плавления // Реф. Журнал Металлургия, 1987. – реферат 12А27.

5. Гладких В.Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 95 с.

6. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И., Серебрякова Л.И., Антонова Л.Т., Пастухов Э.А., Белецкий В.В. Кремний и его сплавы. – Екатеринбург.: УрО РАН, 2005. – 467 с.

7. Гасик М.И. Марганец.-М.:Металлургия, 1992. – 608 с.

8. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск.: Наука, 1996. – 510 с.

9. Щелкова Н.Е., Зайцев А.И., Могутнов Б.М. Ассоциация и механизм вязкого течения в расплавах марганец – кремний // Расплавы, 1999. - № 3. – с. 35-43.

10. Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства расплавов марганец – кремний // Расплавы, 1989. - № 2. – с 9-19.

11. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Ленинград.: Наука, 1972. – 424 с.

12. Gokhale A.B., Abbaschian R. The Mn-Si (Manganese – Silicon) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990. – V. 11. - № 5. – p. 468-480.

УДК 669.15'74'782'784'-198

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ВЫПЛАВКИ МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВО ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА

В.А. Гладких[1], А.В. Рубан[1], М.И. Гасик[1], Р.Е. Гладышевский[2]

(1 – Национальная металлургическая академия Украины, г.Днепропетровск, Украина; 2- Львовский Национальный университет им. Ивана Франка, г. Львов, Укриана)

Ферросиликомарганец является наиболее универсальным марганцевым сплавом, который используется при получении широкого сортамента стали и по объему выплавки занимает лидирующее место среди марганцевых ферросплавов. Основное количество сплава на территории Украины производится в условиях ПАО «Никопольский завод ферросплавов» в высокомощных рудовосстоновительных электропечах типа РПГ-63 и РКЗ-75 в соответствии с требованиями ДСТУ 3548-97. Основным марганцевым компонентом шихты является марганцевый агломерат, получаемый из смеси оксидных и карбонатных концентратов, в качестве кремнийсодержащего сырья применяется кварцит. Сплав получают непрерывным шлаковым процессом путем совместного восстановления оксидов марганца и кремния углеродом кокса [1, 2].

В процессе выплавки ферросиликомарганца образуются техногенные отходы в оксидной (отвальные шлаки, шламы мокрой и сухой газоочисток) и в металлической (отсевы фракционирования, скрап, настыли, возврат разливки) форме, поэтому их утилизация с целью рециклинга в технологической схеме выплавки марганцевых ферросплавов является актуальной, что вызывает необходимость более глубокого изучения их структурных составляющих.

С этой целью нами был исследован отвальный шлак ферросиликомарганца с помощью инвертированного фотомикроскопа отраженного света «NEOPHOT 21». Как видно из рис.1, шлак представляет собой неоднородную структуру с равномерным распределением заметных фаз, присутствуют корольки металла, как следствие восстановительного процесса. К числу фаз можно отнести корольки металла (крупные светлые пятна), кварцевые зерна и мельчайшие фазы с высокой отражательной способностью MnS (мелкие светлые пятна).

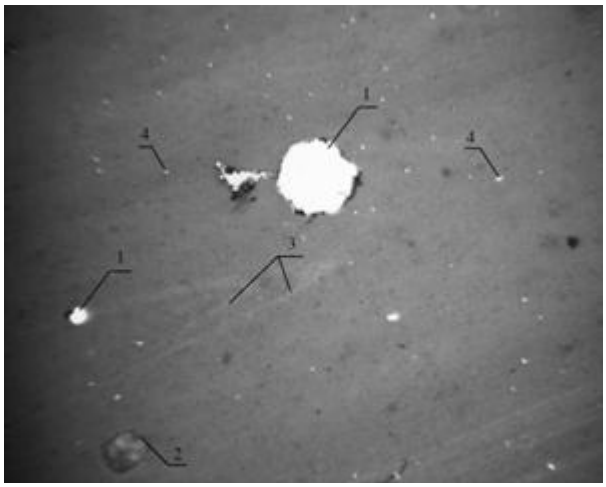


Рис. 1 – Микроструктура отвального шлака ферросиликомарганца(х200). 1- корольки металла, 2 - кварцевое зерно, 3 – марганцево-кальциевое стекло, 4 – сульфид марганца MnS.

Целью дальнейшей расшифровки марганцево-кальциевого силикатного стекла и выявления дополнительных фаз в условиях кафедры неорганической химии Львовского национального университета им. Ивана Франка проводились рентген-дифрактометрические исследования отвальных шлаков производства ферросиликомарганца, химический состав которых приведен в таблице.

Таблица – Химический состав шлаков производства марганцевых ферросплавов

Отвальный шлак ферросиликомарганца (МнС17)	Химический состав шлака							
	Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	Fe	S
Проба 1 (с печи РПГ-63)	12,1	50,8	17,6	4,9	8,4	0,012	0,15	1,3
Проба 2 (с печи РКЗ-75)	13,0	49,0	18,0	5,5	7,3	0,014	0,2	1,2

Рентгеновские дифракционные данные образцов шлаков получены на автоматическом дифрактометре ДРОН-2,0М (геометрия Брэгга-Брентано, $\theta/2\theta$-сканирование; Fe $K\alpha$-излучение, интервал углов 2θ $20{,}000 \le 2\theta \le 122{,}000°2\theta$, шаг сканирования – $0{,}050°2\theta$; время сканирования - 3 сек/шаг). Образцы в виде порошков, растёртых из цельных кусков в агатовой ступке, закреплялись в кювете поверхностью к первичному пучку, выводились на ось гониометра, и вращались вместе с кюветой в процессе съёмки.

Образец отвального шлака ферросиликомарганца (МнС17) при съемке на Fe $K\alpha$-излучении оказался практически полностью аморфным (степень кристалличности очень низкая, присутствует лишь ближний порядок) (рис. 2).

Для более глубокой проработки данные образцы изучались в долговременном режиме на автоматическом дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение (Cu$K\alpha_1$- излучение; изогнутый Ge-монохроматор (111) типа Иогансона; $2\theta/\omega$-сканирование, интервал углов - 2θ $4{,}000 \le 2\theta \le 110{,}545°2\theta$ с шагом $0{,}015°2\theta$; шаг детектора - $0.480°2\theta$, время сканирования в шаге - 250–330 с, температура при съёмке - $T = 24{,}0 \pm 0{,}3$°С, $U = 40$ кВ, $I = 35$ мА).

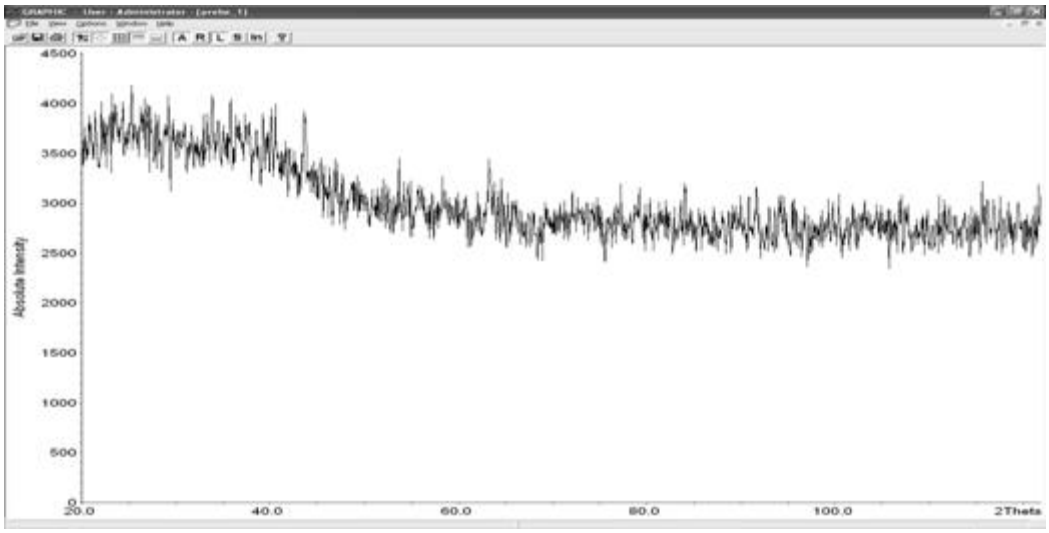


Рис. 2 – Дифрактограмма образца отвального шлака (МнС17) (Fe *K*α-излучение, дифрактометр ДРОН-2,0М).

Лишь при долговременной съемке на протяжении 16 часов (Cu*K*α_1-излучение, дифрактометр STOE STADI P) на фоне общей аморфной картины на дифрактограмме проявилось несколько дифракционных пиков (рис. 3).

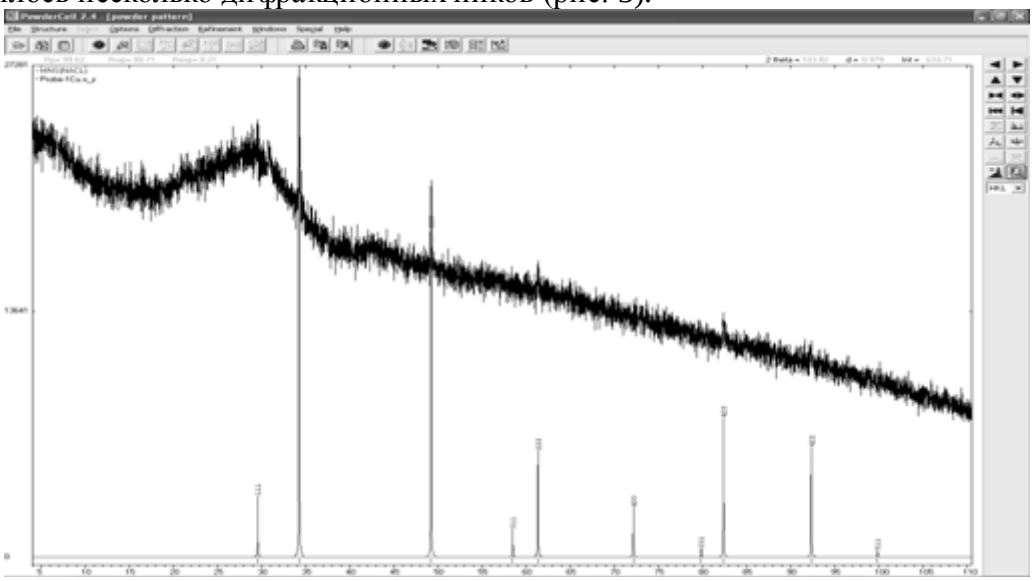


Рис. 3 – Сравнение экспериментальной дифрактограммы (горизонтальная ниспадающа линия) образца отвального шлак ферросиликомарганца (МнС17) (Cu*K*α_1-излучение, дифрактометр STOE STADI P) и теоретической дифрактограммы (вертикальные пики) фазы сульфида марганца.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) полученных дифрактограмм проводили с помощью пакетов программ PowderCell (версия 2.4) и STOE WinXPOW (версия 3.03) методом сравнения рентгеновских профилей полученных экспериментальных дифрактограмм между собой и с теоретическими дифрактограмами чистых компонентов, известных фаз соответствующих двойных, тройных и мультикомпонентных систем. Уточнение кристаллической структуры фаз в избранных образцах с высокой степенью кристалличности проведено методом Ритвельда, используя программу PowderCell.

Как видно из рис. 3 проявляются несколько наиболее интенсивных рефлексов гранецентрированной кубической ячейки (индексы Миллера *hkl* приведены над теоретическими пиками), а первый рефлекс 111 проявляется на фоне аморфного гало. Таким образом, для отвальном шлаке ферросиликомарганца основные составляющие компоненты входят в состав аморфного кальциево-марганцевого стекла, а марганец

кроме того, представлен в виде самостоятельной фазы сульфида марганца – MnS. Следует заметить, что в ранних исследованиях фазового состава шлаков ферросиликомарганца светлая фаза (рис.1) принималась за манганозит MnO из-за близости коэффициентов преломления MnO и MnS и впервые была идентифицирована как алабандин (MnS) авторами [3]. Термодинамический анализ системы CaO(MgO)-MnO-SiO_2 и подробное изучение технологических особенностей процесса выплавки ферросиликомарганца показал, что в силу физико-химических особенностей протекания восстановительных процессов в присутствии коксика, содержащего повышенную концентрацию серы (до 2%), в шлаках ферросиликомарганца и высокоуглеродистого ферромарганца (ШМП) присутствует от 0,8 до 1,3% серы, что и обусловливает формирование самостоятельной фазы типа MnS.

Все вышеуказанное свидетельствует о том, что отвальный шлак ферросиликомарганца рационально использовать как вторичное марганцевое сырье с целью его рециклинга в технологической схеме выплавки марганцевых ферросплавов.

Одним из перспективных направлений коренного улучшения показателей производства ферросиликомарганца являются восстановительные процессы доизвлечения Mn и Si из отвального шлака ферросиликомарганца путем их совместного брикетирования с углем. Исследованиями кинетики процесса восстановления марганца и кремния из брикетированных шлаков ферросиликомарганца совместно с углеродистым восстановителем показано, что при использовании шлака фракции - 2,0 мм скорости и энергии активации процессов окисления углерода угля и восстановления марганца и кремния сопоставимы. Поэтому при подготовке шихтовых компонентов можно ограничиться фракцией менее 2 мм.

Большой экспериментальный материал по брикетированию шихт для выплавки различных ферросплавов, накопленный кафедрой электрометаллургии НМетАУ свидетельствует в пользу брикетирования [4].

Анализ накопленного экспериментального материала [5] позволил выявить наиболее существенные преимущества и недостатки брикетированной шихты и сконцентрировать усилия на исследованиях получения термостойких брикетов. Наряду с созданием разветвленного тесного контакта *оксид-восстановитель* в окисноугольном брикете значительно возрастает удельное электросопротивление. Увеличение электрического сопротивления шихты имеет решающее значение для освоения мощных рудовосстановительных электропечей.

Брикетирование шлаков ферросиликомарганца можно рассматривать также, как возможность дополнительного введения восстановителя с повышенным электросопротивлением, вносящим к тому же марганец и кремнезем при низком удельном содержании фосфора.

Следует также отметить, что шлаки ферросиликомарганца являются «намертво» обожженным материалом, обладающим низким влагопоглощением не содержащим ни кристаллогидратной влаги, ни высших оксидов марганца, которые могли бы стать дополнительным фактором, понижающим термостойкость брикетов. В тоже время при восстановлении отвальных шлаков ферросиликомарганца температура ликвидус оставшейся оксидной фазы резко возрастает за счет преимущественного восстановления оксидов марганца и дополнительного выделения кремнезема и начинает снижаться лишь при восстановлении кремнезема, находящегося в свободном от CaO состоянии.

Наконец, важным преимуществом использования брикетов является вовлечение в производство отходов и некондиционных материалов (шлаков, шламов, углей мелких фракции). На этом принципе основан ряд технологических процессов, обеспечивающих замкнутый технологический цикл.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Никопольские ферросплавы. М.И. Гасик, В.С. Куцин, Е.В. Лапин, В.И. Ольшанский и др. – Днепропетровск: «Системные технологии», 2004.– 272 с.

2. Рудовосстановительные электропечи и технологии производства марганцевых ферросплавов. В.С. Куцин, Б.Ф. Величко, М.И. Гасик, В.А. Гладких и др. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 508 с. – ISBN 978-966-2596-03-8.

3. Гладких В.А., Гасик М.И, Хитрик С.И., Цылев Л.М. Участие серы углеродистых восстановителей в процессах высокотемпературного превращения марганцево-шлаковых брикетов при выплавке марганцевых ферросплавов. // Металлургия марганца. – М.: ИМет АН СССР, 1975, с 11-14.

4. Гладких В.А., Гасик М.И. Особенности восстановления кремния из брикетированных марганецсодержащих шлаков при выплавке силикомарганца / Изв вузов. Черн. Металлургия, 1995, №8 с.18-22.

5. Гладких В.А., Лысенко В.Ф., Чайченко А.А., Мощенко Н.Ф. Промышленная выплавка силикомарганца с использованием в шихте шлакоугольных брикетов // Физико-химические исследования металлоотходных процессов в электротермии. – М.: Наука, 1985, с. 91-96.

УДК 669.168:669.017

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИТИПНОГО СОСТАВА КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛУЧЕНОГО ДОВОСТАНОВЛЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Деревянко И.В. /к.т.н./, Поляков О.И. /к.т.н./, Жаданос А.В. /к.т.н./
Национальная металлургическая академия Украины

Повышенный интерес к карбиду кремния, наблюдающийся в последнее время, обусловлен не только его высокими абразивными свойствами, но и уникальным сочетанием физико-химических и электротехнических характеристик. Материалы и изделия, полученные с использованием карбида кремния, обладают редкими свойствами. Они имеют высокую механическую прочность и теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, устойчивы к химически агрессивным средам и абразивному износу в широком интервале температур. Уникальные свойства SiC предопределяют широчайшую область его применения: от производства высокочастотной электроники до ядерных реакторов и космических технологий, а также металлургии и абразивной промышленности.

Особенные свойства карбида кремния можно объяснить электронным строением этого соединения. Углерод и кремний, образующие соединение SiC, относятся к *sp* – элементам IV группы Периодической системы элементов. Электронные $s \rightarrow p$ - переходы в атомах Si и C приводят к образованию энергетически устойчивых sp^3 конфигураций с преимущественно ковалентным типом химической связи.

Карбид кремния является единственным существующим в конденсированном состоянии соединением в системе кремний – углерод. Используя методы дифференциального термического анализа, металлографии и рентгенофазного анализа Р.В. Олесински и Г. Дж. Аббашиан [1] уточнили диаграмму состояния системы Si-C и оценили стабильность SiC в зависимости от температуры и давления (рис. 1). На диаграмме указано эвтектическое превращение при 1404±5ºС и перитектическое - при 2545±40ºС. Установлено, что в сплаве эвтектического состава при 1404±5ºС содержится 0,75 ±0,5% (мол.) С. По другим данным, вычисленный эвтектический состав содержит 0,026% (мол.) С, а $t_{эвт}$= 1401±2ºС [2].

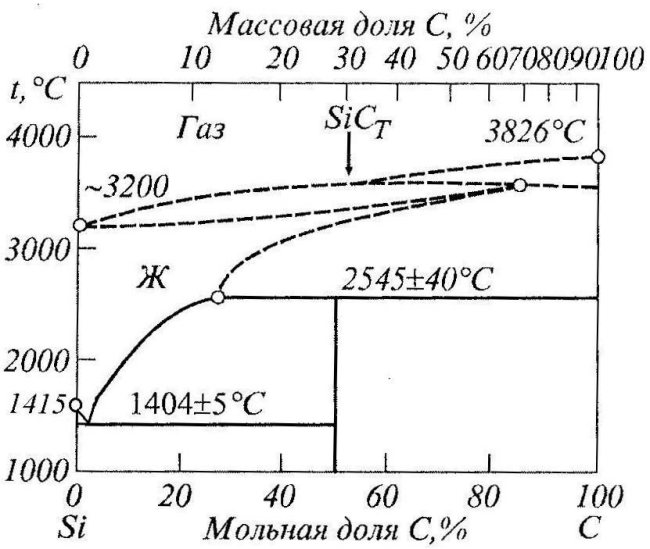


Рис. 1 – Диаграмма фазового состояния системы Si-C [3].

Карбид кремния существует в двух модификациях кубической β-SiC со структурой типа сфалерита (цинковой обманки ZnS) и гексагональной α-SiC со структурой вюрцита. Согласно данным работы [1], при температуре выше 2273 К β-SiC переходит в α-SiC с изменением объема на 0,06%. Авторы предполагают, что переход осуществляется через газовую фазу, поскольку энергия активации процесса такого перехода составляет 660,44 кДж/моль и близка к значению теплоты испарения 556 кДж/моль.

Кроме двух основных полиморфных модификаций α-SiC и β-SiC карбид кремния образует большое количество политипов на основе гексагональной модификации α-SiC (в настоящее время известно более 200 политипов α-SiC) с размерами элементарной ячейки a = 0,3078 нм, c = 0,2518n нм, где n – число слоев в элементарной ячейке. Политипные структуры являются промежуточными структурами от чисто кубического β-SiC до чисто гексагонального 2H. Кристаллическую решетку β-SiC можно представить как состоящую из двух взаимопроникающих гранецентрированных решеток, сдвинутых относительно друг друга на одну четверть диагонали куба, при этом одна из решеток состоит из атомов кремния, другая - из атомов углерода. Политипы α-SiC отличаются порядком чередования двойных плоскостей Si – C. В каждом из политипов атомы одного типа являются центром тетраэдра, в центре которого располагаются атомы другого типа. Атомные модели политипов карбида кремния представлены на рис. 2.

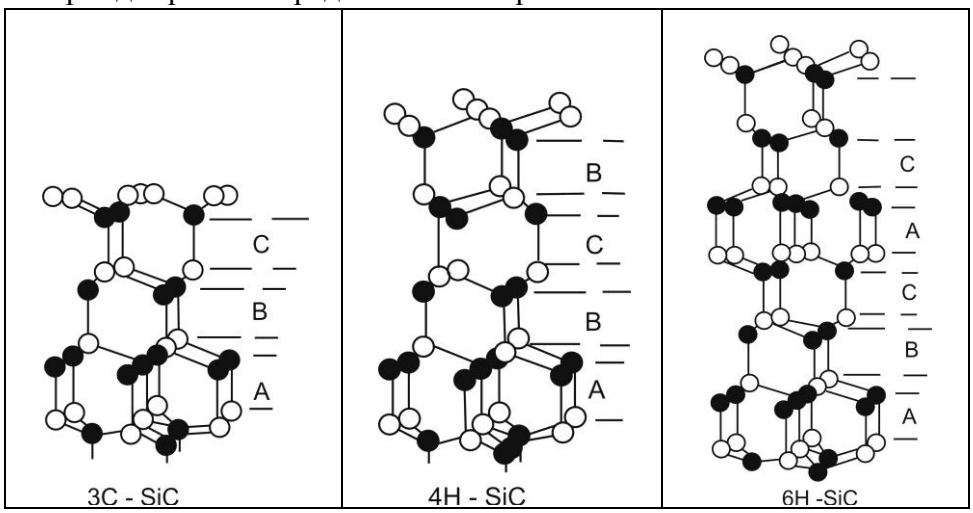


Рис. 2 – Атомные модели политипов карбида кремния: 3C – кубический β-SiC; 4H, 6H – политипы гексагонального α-SiC.

Отличие размеров элементарных ячеек политипов карбида кремния, предопределенные энергетически устойчивыми конфигурациями электронов для данного политипа, приводит к разности их физических свойств. Некоторые свойства политипов карбида кремния приведены в табл.1.

Таблица 1 – Некоторые свойства политипов карбида кремния

Показатель	Обозначение карбида кремния							
	β-SiC	α-SiC I	α-SiC II	α-SiC III	α-SiC IV	α-SiC V	α-SiC VI	α-SiC VII
	3C	15R	6H	4H	21R	51R	33R	87R
Количество слоев тетраэдров	3	15	6	4	21	51	33	87
Степень гексагональности	0	0,4	0,33	0,5	0,29		0,36	
Параметры решетки, нм: а	0,435	0,308	0,308	0,308	0,307	0,307	0,307	0,307
c	–	3,781	1,509	1,008	5,289	12,84	8,310	21,91
Отношение осей c/ a	–	12,28	4,90	3,27	17,18	41,71	27,00	71,16
Расстояние между слоями, нм	–	0,252	0,251	0,252	0,251	0,251	0,251	0,251
Ширина запрещенной зоны, h эВ	2,2	2,9	2,86	3,1	2,77	-	-	-
Удельный вес (расчетный), г/см3	3,210	3,217	3,218	3,217	3,217	–	3,217	–
Микротвердость, МПа	278	254						

Образование того или иного политипа определяется влиянием внешних факторов, такими как - температура, давление и наличие примесей. На рис.3 представлена диаграмма Книпенберга, на которой даны температурные области существования отдельных политипов.

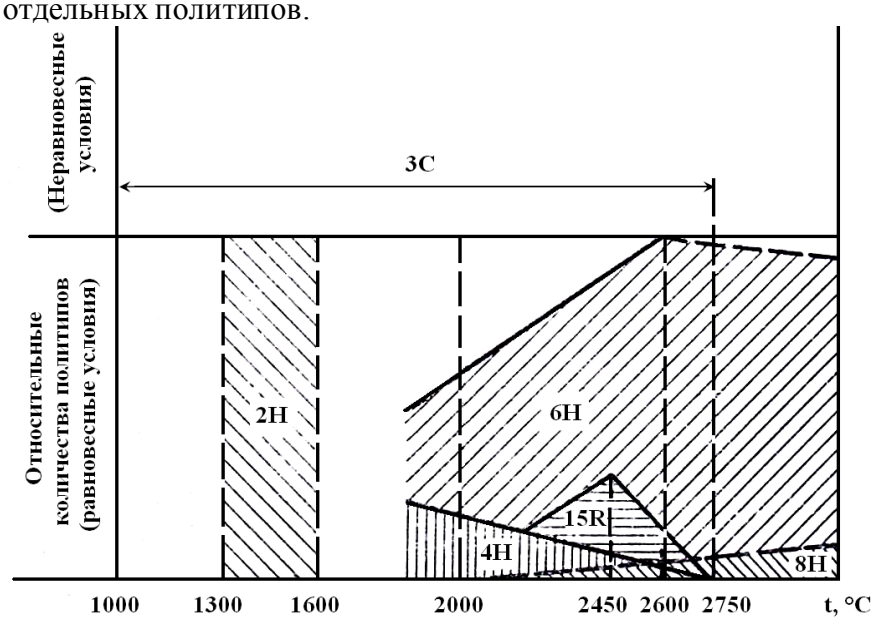


Рис. 3 – Зависимость политипного состава SiC от температуры [4].

Исследования различных зон промышленной печи сопротивления показали, что по мере удаления от горячего керна к периферии политипный состав закономерно

меняется по следующей цепочке: 6H→15R→4H→3C. Верхняя часть блока черного карбида кремния представлена в основном 6H политипом (до 60%). Низ блока представлен в основном 4H политипом (до 50%), содержание политипа 15R равномерно и колеблется в интервале от 15 - 25 %. По мере удаления от керна крупность кристаллов уменьшается, венчают поверхность блока рассыпчатые, потерявшие ориентацию кристаллы. Зеленый карбид кремния представлен в основном 6H политипом на уровне 90% и 15R - на уровне 10%. Блок зеленого карбида кремния имеет однофазную зону 6H кристаллов, которые в черных печах внизу блока, либо очень узкая, либо отсутствует. Карбид кремния черный отличается от зеленого наличием политипа 4H.

При удалении от керна в печи Ачесона изменяется не только температурное поле [5], но и состав газовой фазы, газопроницаемость шихты, скорость кристаллизации карбида кремния, содержание примесей и другие факторы.

Наличие алюминия в карбиде кремния непосредственно отражается на его политипном составе (рис. 4).

Насыщение верхних более холодных горизонтов шихты примесными оксидами осуществляется по средствам химических газотранспортных реакций [6] до технически принятого критического уровня $Al_2O_3 + CaO + Fe_{заг} > 2\%$ выше которого шихта является отвальным продуктом и выводится из технологического цикла.

Цель данной работы - изучить политипный состав карбида кремния металлургического качества полученного из вторичных материалов электротермических производств [7]. Рентгенографическому исследованию подвергался материал, полученный путем довосстановления отвальной шихты производства абразивного карбида кремния графитом. Химический состав продукта за вычетом свободного углерода следующий, % мас.: 76,36 SiC, 6,3 SiO_2, 5,6 Al_2O_3, 2,9 Fe_2O_3, остальное - примеси.

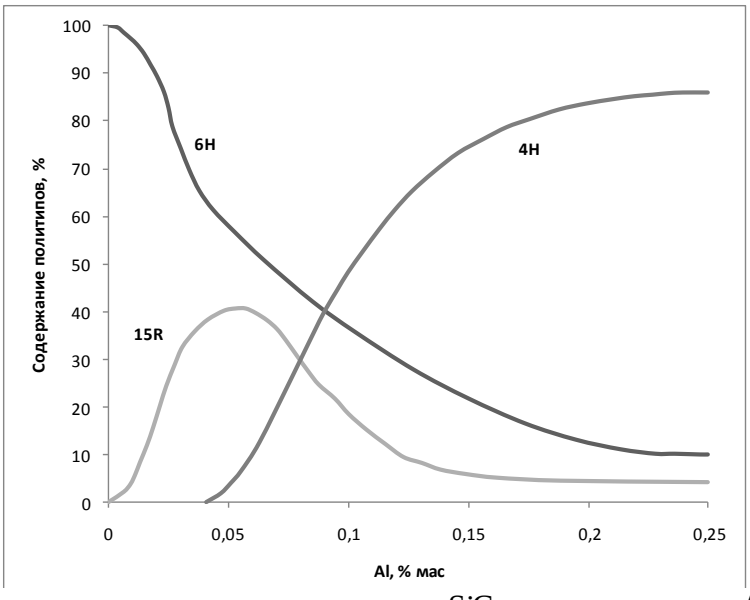


Рис. 4 – Зависимость доли политипов α-SiC от содержания Al в карбиде кремния.

Сравнительные исследования довосстановленного и промышленного металлургического карбида кремния проводились на установке ДРОН–3 в характеристическом излучении Cu-K_α при U=30 кВ, I=20 мкА. Результаты рентгеновского фазового анализа представлены на рис. 5 и рис. 6.

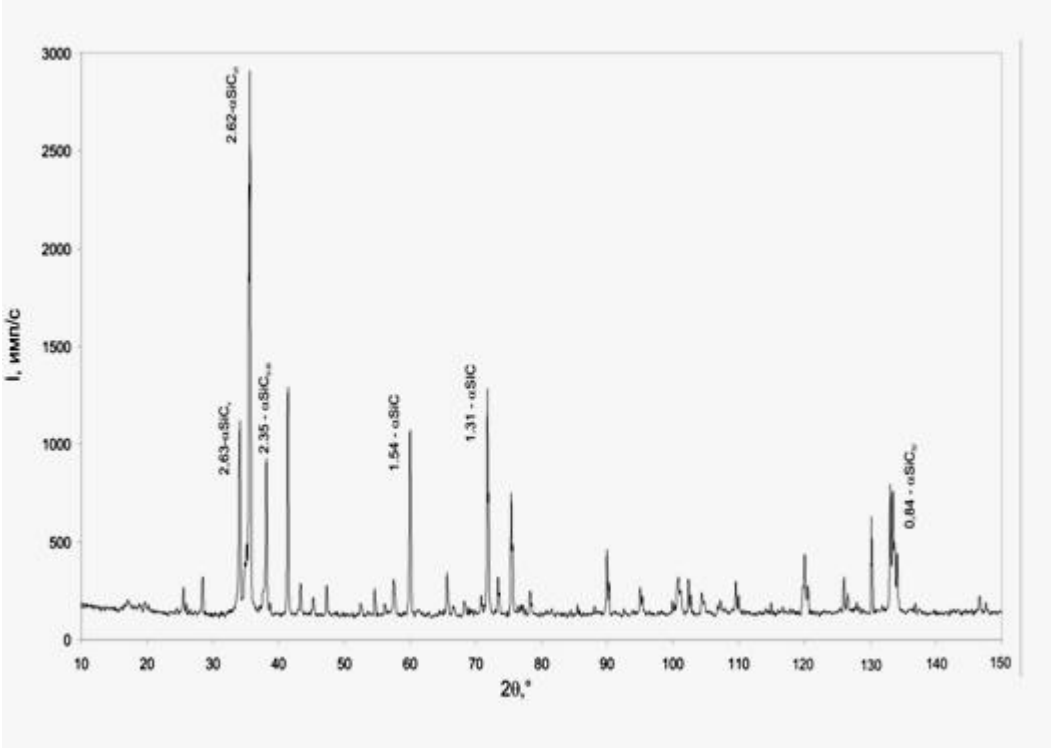


Рис.5 – Рентгенограмма промышленного металлургического карбид кремния.

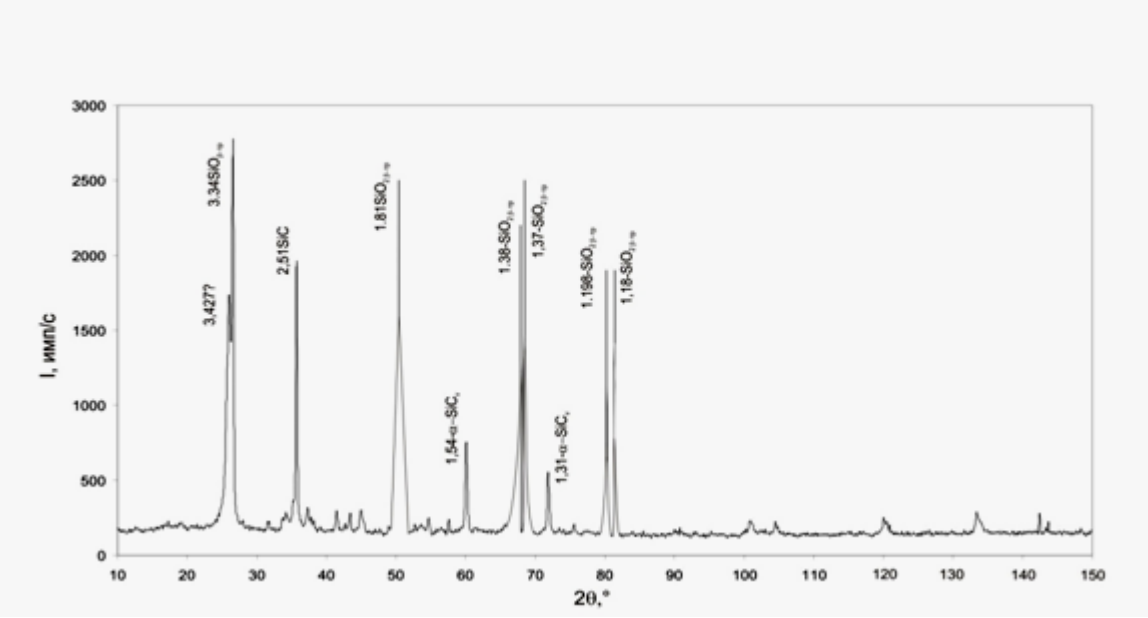


Рис. 6 – Рентгенограмма довосстановленного карбида кремния

Анализ вышеприведенных рентгенограмм показывает, что промышленный металлургический карбид кремния имеет явно выраженную кристаллическую структуру и представлен в основном 6H и 4H политипами карбида кремния. Довосстановленный продукт характеризуется наличием линий непрореагировавшего SiO_2 - β-тридимита, SiC представлен в основном кубической модификацией β-SiC а также α-SiC 4H. В опытном продукте в незначительном количестве отмечены линии 6H, 15R и 51 R политипов. Размытость некоторых пиков свидетельствует о присутствии в образце псевдоморфоз карбида кремния по углероду.

Наличие в довосстановленном продукте 6H политипа можно объяснить его присутствием в исходном материале, попавшим из промышленной печи в результате сортировки блока. Образование псевдоморфоз карбида кремния по углероду и

кубической модификацией β-SiC - результат недостаточности температуры при восстановлении материала в печи Таммана.

Таким образом, результаты исследований показали, что на политипный состав карбида кремния влияют различные факторы такие как: температура, наличие примесей и газодинамика процесса. Довосстановлением вторичных материалов электротермических производств нельзя получить карбид кремния абразивного качества, однако материал можно применять в металлургической и огнеупорной промышленности.

Выводы.

1. Проведены аналитические исследования политипного состава карбида кремния и влияние на него различных технологических факторов.
2. С использованием рентгеноструктурного анализа установлено различие политипного состава промышленного карбида кремния и полученного в лабораторных условиях из отвальных материалов.
3. Показано что опытный карбид кремния не отвечает требованиям предъявляемым абразивной промышленностью по политипному составу, однако с успехом может использоваться в металлургии и для производства огнеупоров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Olesinski R.W., Abbashian G.J., The C-Si (carbonsilicon) system. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1984. V.5. №5. P. 486 – 489.

2. Bhatt Y., Venkataramani R., Gard S.P. Measurments of eutectic temperatures in the metalrich regions of several M-C systems. // J. Less – Common Metals. 1987. V. 132. № 2. p. 21- 24.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение. 1997. - 1024 с.

4. Карбид кремния. Под ред. И.Н. Францевича. – К.: Наукова думка. 1966. – 360с.

5. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Researching of thermophysical processes in Acheson furnace for the production of silicon carbide. Proceeding of The Fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIV «Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry», Ukraine, Kiev, May 31-June 4, 2015, ISBN 978-617-696-339-4, KIEV, 2015 – Vol 2. pp 555-560.

6. Дерев'янко І.В. Технологія отримання вуглець-карбідкремнієвих брикетів і застосування їх для навуглецювання сталевої ванни: Автореф. дис. канд.техн.наук. Дніпропетровськ. 2008. – 21с.

7. Деревянко И.В. Термокинетические характеристики получения металлургического карбида кремния из вторичных материалов // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. - №4.-С.36-38.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

Куцин В.С.,[1] Гладких В.А.,[2] Ольшанский В.И.,[1] Филиппов И.Ю.,[1] Кузьменко С.Н.,[1] Михалев А.И.,[2] Рубан А.В.[2]

1 – ПАО «Никопольский завод ферросплавов», Никополь, Украина

2 – Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина

ВВЕДЕНИЕ. Интенсификация электрометаллургических процессов производства ферросплавов, рост единичной мощности рудовосстановительных электропечей и их производительности, повышение требований к качеству сплавов

требуют создания высокоэффективных систем оперативного управления, связанных с согласованием технологических параметров и электрических характеристик.

С этой точки зрения актуальным является разработка эффективной и надежной технологии получения ферросиликомарганца путем установления качественных и количественных связей между электрическими характеристиками и технологическими параметрами, что позволит эффективно управлять процессом плавки.

Термодинамика углеродотермического восстановления марганца и кремния при выплавке ферросиликомарганца характеризуется преобладанием эндотермических реакций протекающих с потреблением большого количества тепла, компенсация которого происходит за счет преобразования электроэнергии в тепловую, выделяемую в приэлектродной области ванны печи [1, 2]. Таким образом, приэлектродное пространство, через которое проходит электрический ток, является основной реакционной зоной восстановления ведущих элементов процесса получения ферросиликомарганца. Интенсивность выделения электроэнергии в приэлектродном пространстве зависит от напряжения, определяемого рабочей ступенью трансформатора, и от электрического сопротивления приэлектродного пространства, которое обусловлено физико-химическими свойствами компонентов шихты и продуктов плавки, интенсивностью дугового процесса. Контроль и управление факторами, влияющими на интенсивность (активная мощность) и характер выделения мощности в приэлектродном пространстве печи (распределение по характерным зонам – шихта, дуга, расплав) путем определения электрических характеристик процесса [3] позволит согласовать их с технологическими параметрами с целью оптимизации технико-экономических показателей.

Рудотермическая электропечь представляет собой многофакторный объект, в котором одновременно протекают физико-химические, тепловые и электрические процессы [4, 5]. Технико-экономические показатели (ТЭП) работы печи в целом определяются согласованным развитием этих процессов. К основным ТЭП относятся производительность печи ($П_П$, т/час), удельный расход электроэнергии ($Q_{уд}$, кВт·час/т) и эффективность использования сырьевых материалов. При выплавке ферросиликомарганца степень использования сырьевых материалов определяется, прежде всего, коэффициентом извлечения марганца в сплав (η_{Mn}, %).

ЭКСПЕРИМЕНТ. Рациональные режимы реализации технологического процесса могут быть установлены только на основе длительного изучения всех основных факторов, влияющих на работу рудовосстановительной печи и отбора таких значений этих факторов, которые обеспечивают достижение наилучших показателей работы.

При внедрении АСУ ТП на НЗФ проделан большой объем подготовительных и организационных работ [6], позволивших не только учесть большое число факторов, влияющих на ход и эффективность непрерывного процесса получения ферросиликомарганца, но и сформулировать основную задачу управления этим процессом. Энергия задается в печь, посредством самоспекающихся электродов, активная мощность печи определяется как сумма мощностей каждого электрода. Поскольку при оперативном управлении технологическим процессом размер электродов остается величиной постоянной основным параметром регулирования является удельное сопротивление приэлектродного пространства, которое зависит от удельного сопротивления шихтовых материалов, шлака, металла и сопротивления дуги.

Значение активного сопротивления приэлектродного пространства печи ($R_Э$), наряду с величиной напряжения приложенного к электродам, является основным фактором при определении влияния электрических характеристик на технологические параметры процесса.

Однако опыт использования $R_Э$, как основного параметра регулирования показал недостатки управления электрическим режимом печи ориентированного на

интегральный параметр, который не всегда приводит к оптимальному положению реакционной зоны и рациональному распределению энергии в приэлектродном пространстве.

Принятая нами структура ванны печи [4,7], пути растекания тока отражают шлаковый процесс выплавки ферросиликомарганца, приэлектродое пространство которого состоит из трех энергетических зон: дуги – мощность выделяется на нелинейном сопротивлении дуги ($R_Д$); шихты – мощность выделяется на сопротивлении шихты, шунтирующего дугу ($R_Ш$); расплава – мощность выделяется на сопротивлении расплава – (шлака и металла) ($R_Р$), включенного последовательно с параллельно включенными сопротивлениями дуги и шихты.

Предложено приэлектродное пространство представить в виде двух энергетических зон характерных для шлакового процесса получения ферросиликомарганца: зона дуги-шунта, сопротивление которой состоит из параллельно включенных сопротивления дуги и сопротивления шихтовых материалов шунтирующего дугу ($R_{ДШ}$), и зона расплава ($R_Р$), сопротивление которой определяется сопротивлением участка шлак-металл. Активная мощность зоны дуга-шихта выделяется в зоне шихты, а зоны расплава – выделяется в расплавленном шлаке (включающем коксовый слой) и в металле. Размер зон определяется режимом работы печи, обусловленным электрическими характеристиками технологического процесса.

На основании разработок [6] в условиях Никопольского завода ферросплавов в рамках автоматической системы контроля электрическим режимом печи (АСКЭР), используя модель определения электрических характеристик зон рабочего пространства [6], реализован алгоритм, позволяющий создавать базу данных контролируемых параметров с заданной частотой записи. Регрессионный анализ базы данных, характеризующих технологические параметры и электрический режим работы печи, состояние приэлектродного пространства и распределение энергии в нем, позволяет установить связь электрических характеристик и технологических параметров, определяющих качество и количество заданного сырья и полученного сплава.

Для исследования основных функциональных связей между технологическими параметрами, электрическими характеристиками и технико-экономическими показателями обработан массив данных работы шестиэлектродной прямоугольной печи РПЗ-63, выплавляющей ферросиликомарганец, в течении 176 смен с использованием шихтовых материалов, приведенных в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав шихтовых материалов

№ п.п.	Наименование материала	Содержание компонентов, %						
		Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe	P
1	Марганцевый концентрат (Украина)	27,7-45,5	12,2-24,7	5,1-12,3	1,2-2,1	1,3-1,9	1,2-2,4	0,17-0,28
2	Марганцевые руды (импортные)	29,1-49,7	4,1-14,1	0,7-6,1	0,2-4,6	1,3-7,0	0,8-12,4	0,04-0,12
3	Марганцевый шлак (передельный)	34,5-35,5	30,2-31,0	7,1-8,8	2,4-2,6	7,6-8,9	0,34-0,35	0,003-0,005
4	Вторичные марганцевые материалы	31,0-35,0	18,4-20,6	6,7-7,8	3,3-3,7	1,0-1,7	2,1-4,2	0,14-0,15
5	Кварцит	-	96,1-96,7	0,4-0,6	0,2-0,3	1,3-1,6	0,3-0,5	-

Совместное восстановление марганца и кремния из марганецсодержащего сырья и кварцита при выплавке ферросиликомарганца связано с протеканием сложных физико-химических процессов, при этом шихтовые материалы проходят различные температурные зоны, претерпевая ряд изменений: дегидратацию, диссоциацию оксидов и карбонатов, частичное или полное восстановление оксидов, шлакообразование, разделение продуктов плавки на шлаковую и металлическую фазы, окончательное формирование их состава.

При таком многофакторном влиянии на результаты процесса в качестве критериев эффективности обычно выбирают два-три конечных параметра процесса и как интегральный показатель — изменение экономической эффективности. В качестве критериев, характеризующих эффективность процесса выплавки ферросиликомарганца, нами выбраны: производительность печи — критерий, дающий оценку основной цели процесса; степень извлечения наиболее ценного ведущего элемента — марганца; удельный расход электроэнергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ. Наиболее эффективен метод установления количественных оценок и действующих в процессе закономерностей основан на исследовании статистической взаимосвязи фактических данных, характеризующих процесс за длительный период времени.

Соответствующая обработка результатов наблюдений за составом шихтовых материалов, ходом технологического процесса, количеством и качеством выпускаемой продукции позволяет предсказывать возможность нарушения требуемых параметров производства, когда качество сплава находится в заданных пределах, и своевременно вводить соответствующие коррективы, обеспечивающие устойчивость технологического режима.

Интенсивность протекания технологического процесса получения ферросплавов в рудотермической электропечи напрямую связана с величиной активной мощности выделяемой в приэлектродном пространстве каждого электрода. Активная мощность определяется квадратом тока и активным сопротивлением приэлектродного пространства. От скорости протекания процесса зависят технологические параметры: количество потребленной печью шихты, затраченной электроэнергии и соответственно масса полученного металла и шлака

В результате регрессионного анализа получены уравнения влияния значений входных переменных на ТЭП работы печи: производительность $П_П$, извлечение марганца $\eta_{Mn}=[Mn]/<Mn>$; удельный расход электроэнергии $Q_{уд}=Q_П/[Me]$ при различной длительности плавки ($t_{мет}$), зависящей от подводимой мощности:

$$П_П = 0,0039 \cdot I_Э^{1,852} \cdot R_Э^{0,959} \cdot t_{мет}^{-0,049} \quad (1)$$

$$\eta_{Mn} = \frac{[Mn]}{<Mn>} = 0,007 \cdot I_Э^{0,436} \cdot R_Э^{-0,005} \cdot t_{мет}^{0,453} \quad (2)$$

$$Q_{УД} = \frac{Q_П}{[Me]} = 2,217 \cdot I_Э^{0,019} \cdot R_Э^{-0,132} \cdot t_{мет}^{0,093} \quad (3)$$

На рис. 1 – 3. приведены трехмерные графики зависимости ТЭП от основных электрических характеристик $I_Э$ и $R_Э$ при постоянном среднем значении $t_{мет}$.

Характер влияния изменения электрических характеристик на ТЭП следующий: $Q_{уд}$ зависит в основном от сопротивления приэлектродного пространства и незначительно растет при увеличении тока электрода (рис. 1). Рост удельного расхода электроэнергии при увеличении $I_Э$ связан с ростом потерь электроэнергии на нагрев короткой сети и обмоток трансформатора. Извлечение марганца растет при увеличении силы тока протекающего через шихту, дугу и расплав. Изменение $R_Э$ в исследуемых пределах не оказывает заметного влияния на η_{Mn} (рис. 2). Производительность печи растет при росте тока и при увеличении сопротивления и достигает своего максимального значения при наибольших значениях $I_Э$ и $R_Э$ (рис. 3).

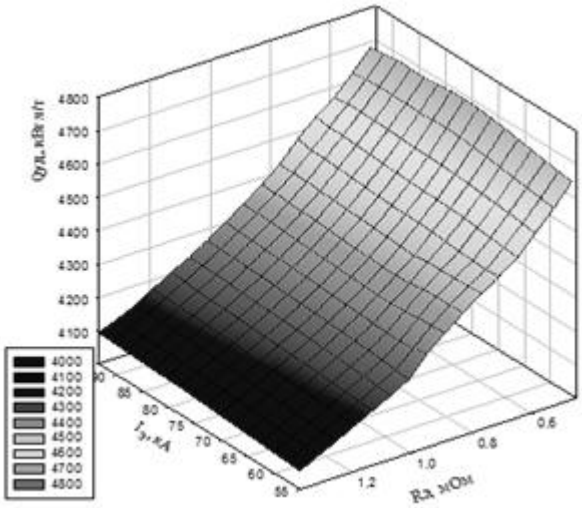


Рис. 1 – Влияния тока электрода ($I_Э$) и сопротивления приэлектродного пространства ($R_Э$) на удельный расход электроэнергии ($Q_{уд}$).

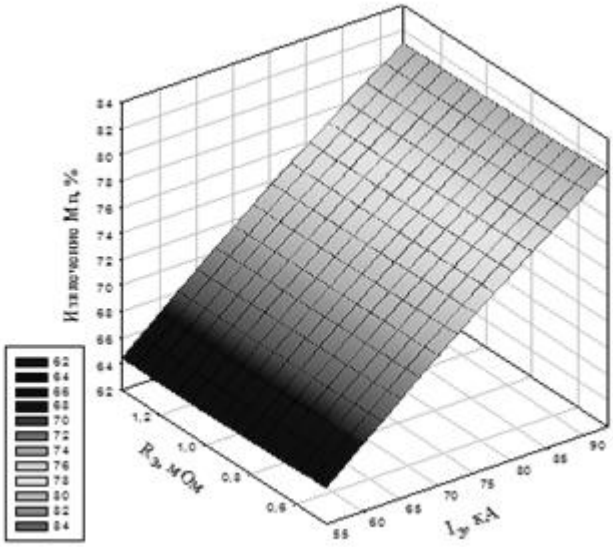


Рис. 2 – Влияния тока электрода ($I_Э$) и сопротивления приэлектродного пространства ($R_Э$) на извлечение марганца (η_{Mn}).

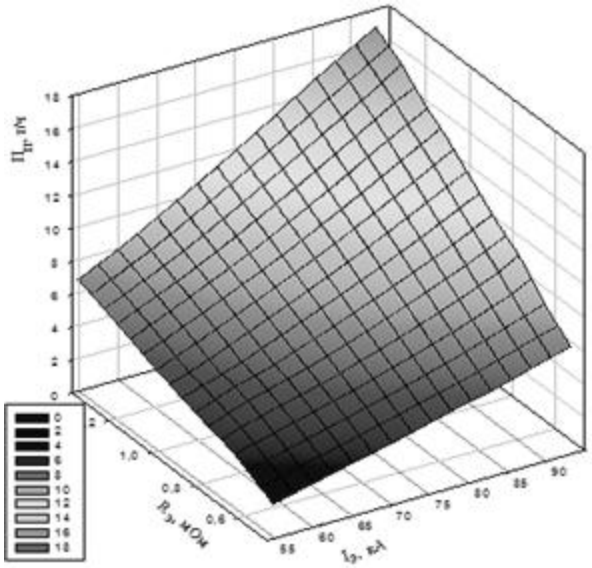


Рис. 3 – Влияния тока электрода ($I_Э$) и сопротивления приэлектродного пространства ($R_Э$) на производительность печи ($П_П$).

Таким образом, полученные зависимости позволяют прогнозировать характер изменения ТЭП при увеличении или уменьшении факторных переменных участвующих в технологическом процессе выплавки ферросиликомарганца. Например: при увеличении $R_Э$ уменьшается $Q_{уд}$, что благоприятно влияет на ТЭП, в результате чего растет производительность печи, готовый металл накапливается быстрее, а т.к. плавильное пространство печи ограничено - выпуск приходится делать раньше сократив $t_{мет}$, что приводит к уменьшению η_{Mn}.

ОБСУЖДЕНИЕ. Анализ полученных моделей показал, что стремление улучшить один показатель может привести к ухудшению другого. Кроме того, обобщенный показатель $R_Э$ не дает возможности оценить отдельно вклад составляющих сопротивления приэлектродного пространства ($R_Р$, $R_Ш$, $R_Д$) [7], которые отражают распределение энергии в зависимости от характеристик шихты $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$ и расплава $(CaO+MgO)/(SiO_2)$. С этой целью нами обработан имеющийся массив данных с помощью парного регрессионного анализа.

Установившийся технологический режим, обеспечивающий заданные ТЭП, характеризуется строго определенными электрическими характеристиками, изменение которых свидетельствует о нарушении технологического регламента. Одной из определяющих электрических характеристик процесса является сопротивление приэлектродного пространства, которое можно представить следующим выражением:

$$R_Э = R_Р + \frac{(R_Д \cdot R_Ш)}{(R_Д + R_Ш)}. \quad (1)$$

Сопротивление приэлектродного пространства включает две энергетические приэлектродные зоны, характерные для шлакового процесса - зона дуги-шихты $R_{ДШ}$ и зона расплава $R_Р$. Сопротивление $R_Ш$ характеризуется электропроводностью исходной шихты, которая, наряду с влиянием химического и гранулометрического состава шихты, определяется в основном удельным расходом восстановителя – коксика, выраженного соотношением в шихте $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$. В свою очередь, оптимальное количество углерода, заданное с шихтой коксиком, определяет степень восстановления ведущих элементов марганца и кремния, поэтому установление взаимосвязи между соотношением $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$ и $R_{ДШ}$ позволит определить рациональное значение $R_{ДШ}$ и по его значению корректировать состав шихты.

Сопротивление расплава $R_Р$ определяется химическим составом металла и шлака. При получении стандартного ферросиликомарганца сопротивление сплава остается практически постоянным, поэтому изменение $R_Р$ в большей степени зависит от химического состава и физических свойств шлаковой фазы, оцениваемых основностью шлака $(CaO+MgO)/(SiO_2)$ и основностью заданной шихты$<CaO+MgO>/<SiO_2>$.

Полученные зависимости позволяют прогнозировать характер изменения технико-экономических показателей при увеличении или уменьшении факторных переменных ($R_{ДШ}$, $R_Р$). Минимизация удельного расхода электроэнергии при максимальной производительности предполагает определение значений технологических характеристик процесса, при которых $R_{ДШ}$, $R_Р$ находятся в оптимальных пределах. Используя в качестве исследуемых переменных $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$, $<CaO+MgO>/<SiO_2>$, $(CaO+MgO)/(SiO_2)$ обработали массив данных для определения их влияния на факторные переменные сопротивления приэлектродного пространства и его составляющих. Перечень и характеристика используемых данных, приведен в таблице 2, а результаты приведены на рис. 1.

В качестве восстановителя при углеродотермических процессах применяется коксик и при изменении его навески, что характеризуется косвенным показателем $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$ (рис. 4 а), наблюдается заметное изменение $R_Э$. Причем с ростом $<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$ уменьшение $R_Э$ обусловлено падением сопротивления обеих рассматриваемых приэлектродных зон $R_{ДШ}$ и $R_Р$. Такой характер зависимости связан с

количеством коксика внесенного на тону шихты, т.к его электросопротивление наименьшее среди шихтовых материалов.

Таблица 2 – Перечень и характеристика исходных данных.

№	Наименование показателя	Обозначение	Ед. изм.	Среднее значение
1	Сопротивление электрода	$R_Э$	мОм	0,93
2	Сопротивление расплава	$R_Р$	мОм	0,69
3	Сопротивление дуги-шунта	$R_{ДШ}$	мОм	0,24
4	Удельный расход восстановителя	$<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>$		0,19
5	Основность шихты	$<CaO+MgO>/<SiO_2>$		0.31
6	Основность шлака	$(CaO+MgO)/(SiO_2)$		0,546

Изменение основности шихты практически не влияет на $R_{ДШ}$ (рис. 4 б) и вариативная доля $R_Э$ определяется величиной сопротивления расплава $R_Р$ уменьшающегося с ростом основности. Такой же характер имеет зависимость $R_Э$ от основности шлака. Рост основности шихты и шлака (рис. 4 б, в) приводит к падению сопротивления зоны расплава. Зона расплава перед выпуском состоит из ошлакованной шихты, которая вблизи торца электрода переходит в шлак с включениями сплава.

Нами определены оптимальные пределы сопротивления электрода для работы печи с минимальным удельным расходом электроэнергии $Q_{уд}$ и максимальной производительностью ($R_Э$=0,9-1,1 мОм; $R_Р$=0,7-0,8 мОм; $R_{ДШ}$ =0,2-0,3 мОм соответственно).

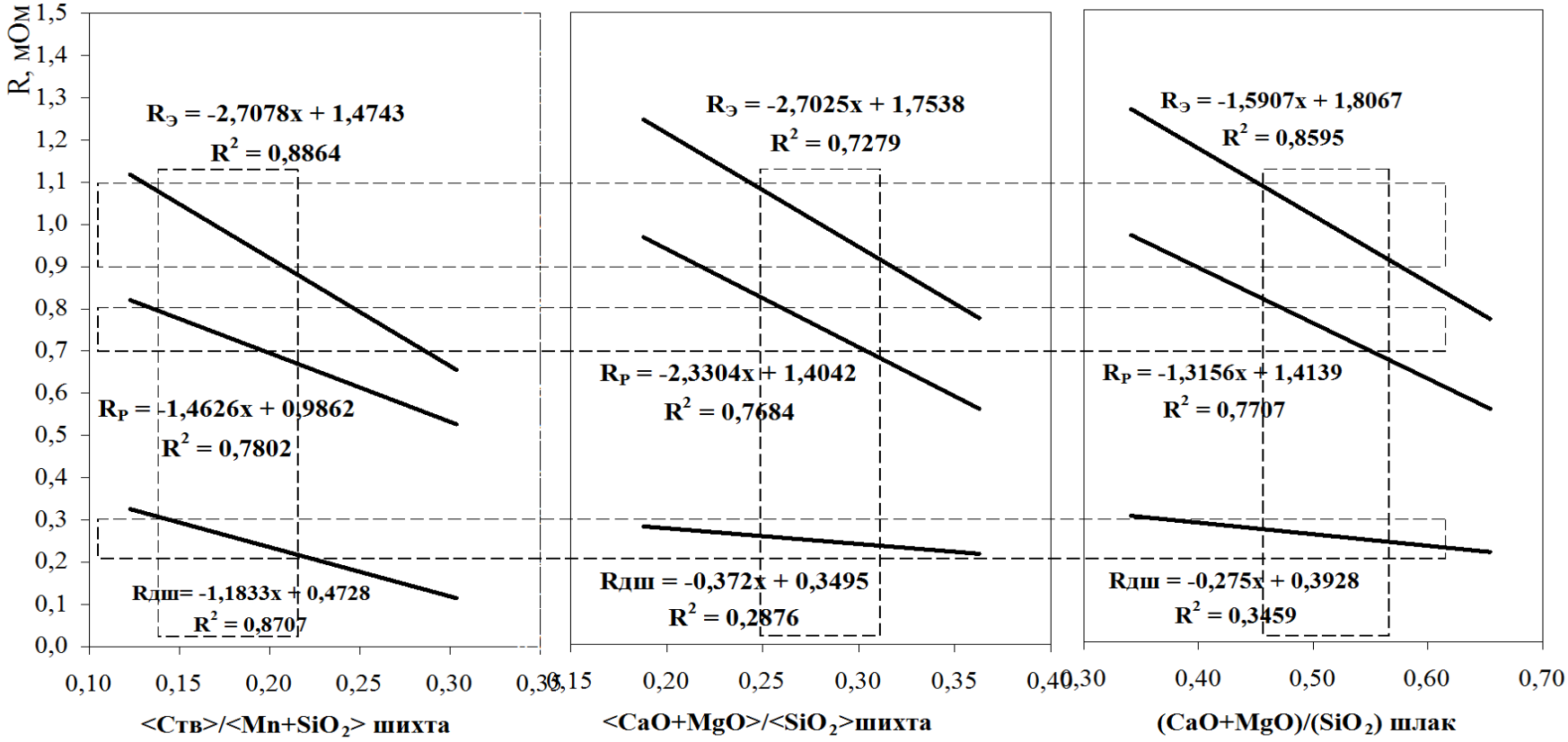
Спроецировав точки пересечения прямых $R_Э=f(<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>)$, $R_Р=f(<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>)$, $R_{ДШ}=f(<C_{тв}>/<Mn+SiO_2>)$, ось *X*, определяем технологические факторы, приводящие к изменению рекомендованных электрических характеристик. Рекомендуемое оптимальное сопротивление электрода при выплавке ферросиликомарганца в пределах 0,9-1,1 мОм состоит из сопротивлений $R_Р$ и $R_{ДШ}$. Поэтому при значениях $R_{ДШ}$ выше или ниже рекомендованных параметров необходимо обеспечить рациональное соотношение между восстановителем и оксидами Mn и Si в шихте в интервале 0,14-0,22 (рис. 4 а).

Нарушение технологических параметров, связанных с основностью шихты и шлака, полностью характеризуются изменением физических свойств шлака и шихты. Спроецировав точки пересечения прямых $R_Э=f(<CaO+MgO>/<SiO_2>)$, $R_Р=f(<CaO+MgO>/<SiO_2>)$ на ось *X* определяем значение основности шихты соответствующее оптимальному значению $R_Р$ при постоянном $R_{ДШ}$. Если значение $<CaO+MgO>/<SiO_2>$ выходит за пределы значений 0,24 – 0,32 (рис. 4 б), что свидетельствует о нарушение технологических параметров связанное с недостатком или избытком кварцита в шихте.

При вариации $R_Р$ (рис. 4 в) $R_Э=f((CaO+MgO)/(SiO_2))$, $R_Р=f((CaO+MgO)/(SiO_2))$ нарушение технологических параметров практически полностью определяется изменением состава шлака, что может быть вызвано недостатком или избытком суммы (CaO+MgO) и различной степенью восстановления кремнезема. Оптимальные значения $(CaO+MgO)/(SiO_2)$ находятся в пределах 0,45-0,57 (рис. 4 в).

Полученные данные дают возможность скорректировать рекомендуемые пределы основных технологических соотношений с целью уменьшения удельного расхода электроэнергии и сырьевых материалов.

Следовательно, для того чтобы добиться режима работы печи с заданной производительностью и качеством готовой продукции, необходимо применение автоматических систем управления, которые в состоянии стабилизировать основные электрические характеристики и технологические параметры процесса выплавки ферросиликомарганца.



а) б) в)

Рис. 4 – Зависимость интегрального сопротивления приэлектродного пространства ($R_Э$) и его дифференциальных составляющих: сопротивления зоны дуги-шихты ($R_{ДШ}$) и сопротивления зоны расплава ($R_Р$) от:

а) – соотношения твердого углерода <Ств> к содержанию Mn и SiO_2 в рудной части шихты <Ств>/<Mn+SiO_2>;

б) – основности шихты <CaO+MgO>/<SiO_2>;

в) – от основности шлака (CaO+MgO)/(SiO_2).

ВЫВОДЫ. Показано, что электрические характеристики (ток электрода и активное сопротивление приэлектродного пространства) оказывают прямопропорциональное влияние на производительность печи, с их ростом она растет. С ростом тока электрода растет извлечение марганца; удельный расход электроэнергии не зависит от тока электрода. Увеличение активного сопротивления приэлектродного пространства приводит к уменьшению удельного расхода электроэнергии и практически не влияет на извлечение марганца. Установлено, что при увеличении времени, затраченного на производство металла, увеличивается извлечение марганца и удельный расход электроэнергии. Производительность печи не зависит от времени.

Полученные модели парной нелинейной регрессии представленные полиномом второй степени позволили определить оптимальные значения интегрального активного сопротивления приэлектродного пространства и его дифференциальных составляющих сопротивлений зоны дуги-шихты и зоны расплава с точки зрения улучшения ТЭП процесса производства ферросиликомарганца.

Получены уравнения линейной регрессии - зависимости сопротивлений зон приэлектродного пространства расплава, дуги-шихты и их интегрального значения $R_Э$ от основных технологических соотношений (удельного расхода углерода, основности шихты и шлака). Показано что с ростом удельного расхода углерода сопротивления обеих зон приэлектродного пространства падают, а с ростом основности уменьшается лишь сопротивление расплава, а сопротивление зоны дуги-шихты остается без изменений.

Определены оптимальные значения технологических соотношений, от которых зависят значения сопротивлений характерных зон приэлектродного пространства. Установлено, что отклонение сопротивлений зон приэлектродного пространства от оптимальных значений свидетельствует о нарушении хода технологического процесса. Характер отклонения позволяет определить параметр, подлежащий корректировке для восстановления нормального хода процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И. Марганец.– М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. – Днепропетровск: Системные технологии, 2005. – 448 с.
3. Ольшанский В.И., Лапин Е.В., Кузьменко С.Н., Грунов В.П., Николенко А.В., Гладких В.А. методы определения действительных фазных электрических параметров прямоугольной шестиэлектродной рудовосстановительной печи типа РПЗ-63. - М.: Электрика, 2006, №5. С. 15-18.
4. Гладких В.А., Гасик М.И., Овчарук А.Н., Пройдак Ю.С. Ферросплавные электропечи. – Днепропетровск: Системные технологии, 2007. – 259 с.
5. Куцин В.С., Величко Б.Ф., Гасик М.И., Гладких В.А., Овчарук А.Н., Пройдак Ю.С., Поляков О.И. Рудовосстановительные электропечи и технологии производства марганцевых ферросплавов. – Днепропетровск: Национальня металлургическая академия Украины, 2011. – 508 с.
6. Куцин В.С., Ольшанский В.И., Гладких В.А., Кузьменко С.Н., Грунов В.П. Автоматическая система контроля и управления электрическими режимами шестиэлектродной печи при выплавке ферросиликомарганца // Сб. Сучасні проблеми металургії. – Дніпропетровськ: Системні технології, 2003. – Т.6, С. 159-163.
7. Кузьменко С.Н., Николенко А.В., Ольшанский В.И., Лапин Е.В., Гладких В.А., Грунов В.П. Определение параметров и характеристик элементов схем замещения ванн рудовосстановительных электропечей. – М.: Сталь, 2005, №2, С. 35-38.

УДК 620.1

ДИАГРАММА РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ «B-O-N-C» С ПЕРЕМЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА

Эристави Д.В. /к.х.н./, Гогишвили А.Р. /к.х.н./, Саруханишвили А.В.,
Эристави В.В. /к.х.н./, Бибилури Н.Ш.
Грузинский технический университет

Современный уровень развития высоких научных технологий ставит повышенные требования к физико-химическим свойствам материалов. Этим вызван и повышенный интерес к элементарному бору и сплавам на его основе, для получения которых существующие технологии трудоемки и дорогостоящи. Для оптимизации технологических процессов их получения, а также рационального планирования лабораторных и полупромышленных экспериментов необходимы глубокие знания физико-химических закономерностей, лежащих в их основе. Одним из источников таких знаний является термодинамический анализ взаимодействий в системе «B-O-N-C».

Примером этого является работа [1], в которой, используя метод минимизации свободной энергии Гиббса, предпринята попытка на основе результатов расчета равновесного состава системы «B-O-N-C» установить наилучшие показатели синтеза нитрида бора на базе B_2O_3 в области температур 1700-2400 К и давления 0,1-1 бар. В работе представлена, на наш взгляд, весьма ценная информация. Однако, нельзя не отметить, что расчеты велись для конкретного фиксированного соотношения компонентов, что ограничивает возможность оценить динамику влияния изменения соотношения компонентов системы на концентрацию продуктов взаимодействия и саму суть этих взаимодействий. Без знания вышеуказанных факторов невозможно построение фазовой диаграммы, а, следовательно, прогнозировать поведение системы близкой к расчетным условиям. Выяснению этих вопросов посвящена настоящая работа, которой предшествовали работы [2, 3], где были выявлены оптимальные условия карботермического восстановления бора, его карбида и нитрида из триоксида дибора.

В качестве объекта исследования нами взята композиция системы «B-O-N-C» с содержанием (масс., %): B_2O_3 - 52,0838; N_2 - 20,9582; C - 26,958, где содержание C соответствует стехиометрии реакции восстановления бора из B_2O_3. В исходной смеси содержание углерода менялось в пределах от 0,5 до 10 моль. Температурный интервал составлял 800-3800 К. Верхний температурный предел обусловлен переходом всех конденсированных фаз в газовую фазу. Расчеты проводились для давления газовой фазы P = 1 атм. Результаты по количественной оценке содержания компонентов равновесной смеси даются в массовых долях и определены как m_j/ MM, где m_j - масса компонента, а MM - общая масса смеси.

Расчет химического и фазового равновесий проводился с помощью многоцелевого программного комплекса АСТРА-4 [4], в основе которого лежит фундаментальный принцип максимума энтропии. Исходные термодинамические константы были взяты из справочников JANAF и ИВТАНТЕРМО [5], а также из базы данных Национального бюро стандартов США.

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы «B-O-N-C», которая состоит из 10 областей существования конденсированных компонентов. Область, занимаемая газовой фазой, указана на диаграмме латинскими буквами G.F.

Первая область диаграммы заключена в интервале температур 760-1580 К, ее нижняя граница соответствует содержанию углерода в исходной смеси от 0 до 3,5 моль на максимальной температуре. В системе с увеличением концентрации углерода наблюдается процесс образования нитрида бора при уменьшении $B_2O_3^C$. Во взаимодействие вступают в виде гетерогенных реакций $B_2O_3^C$, C^C и газообразный N_2.

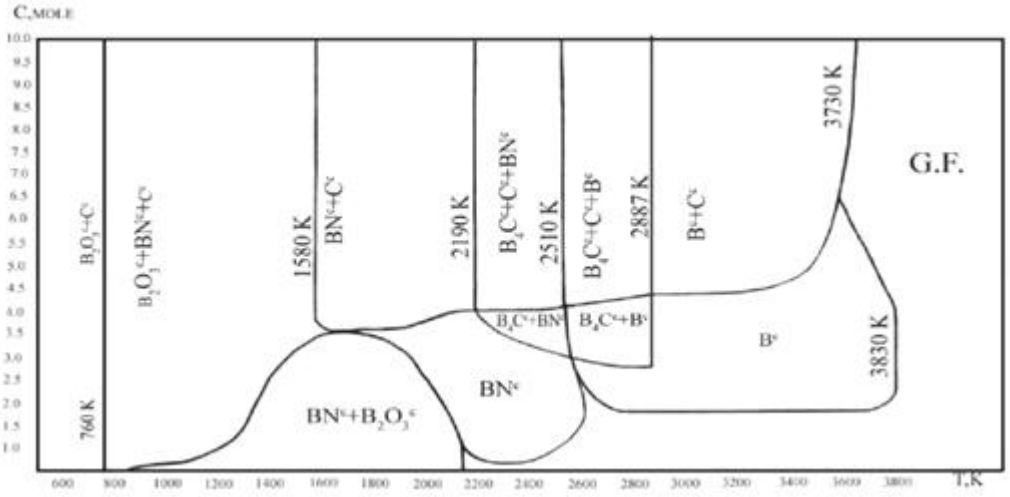


Рис. 1 – Состав конденсированных фаз системы «B-O-N-C» от T, K и содержания углерода в исходной смеси,G.F. - область газовой фазы.

Вторая область фазовой диаграммы расположена в интервале температур 1580-2190 К, с нижней границей соответствующей содержанию углерода в исходной смеси 3,5-4,0 моль. Здесь одновременно существуют нитрид бора и не участвующий в восстановительном процессе углерод.

На рис. 2 приведен выход конденсированного BN^C в зависимости от температуры и содержания углерода в исходной смеси. Оцифровка линий соответствует количеству моль С в исходной смеси. На рис. 2 видно, что для этого температурного интервала характерен максимальный выход конденсированного нитрида бора. Зависимость его концентрации от количества углерода в исходной смеси также четко выделяется. Так, например, при содержании 1 моля С в шихте у нас налицо минимальная из всех имеющихся концентраций. Однако, повышение количества углерода в исходной смеси выше 4 молей приводит к ее снижению. Таким образом, можно прийти к заключению, что оптимальными условиями для получения максимального количества конденсированного нитрида бора являются температуры 1300-2400 К и содержание углерода в исходной смеси от 2 до 4 молей. Равновесная смесь $B_2O_3{}^C$ и BN^C, которая образуется до критической точки содержания углерода в шихте, составляет третью область фазовой диаграммы, которая по температурному интервалу несколько растянута по сравнению со второй областью и держится от 900 до 2150 К.

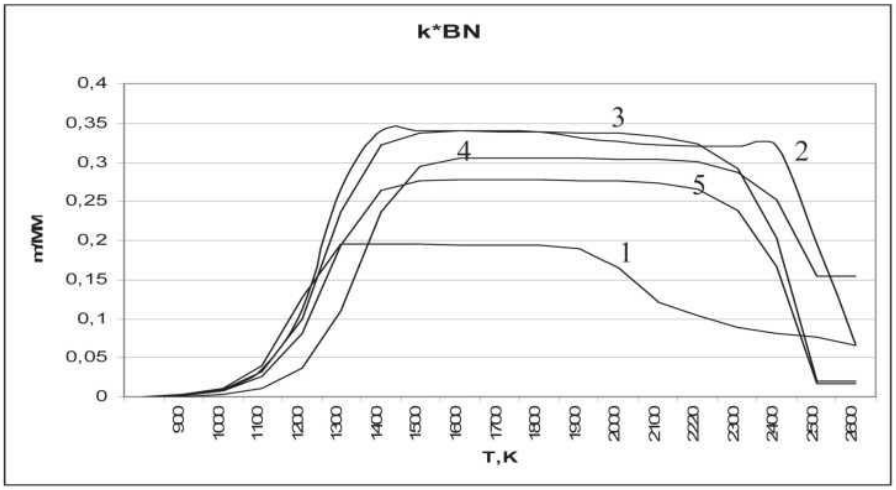


Рис. 2 – Зависимость концентрации BN^C от температуры и числа молей в исходной смеси. Оцифровка линий соответствует числу молей углерода в шихте.

Четвертая область содержит чистую фазу конденсированного нитрида бора. Как видно из диаграммы, границы этой области больше зависят от исходного количества углерода в смеси, т.к. температурный интервал нечетко выражен - приблизительно он заключается от 1750 до 2500 К. В этой области восстановленный бор сразу образует нитрид, однако дальнейший ввод в шихту углерода вызывает образование карбида бора. Они образуют пятую область диаграммы.

Смесь, состоящая из B_4C^C, BN^C и C^C, составляет шестую область диаграммы. Она заключена в тех же температурных пределах, что и пятая, но расположена выше по оси ординат, соответствующей количеству углерода в исходной смеси. Образование карбида бора (B_4C^C) должно быть следствием твердофазного взаимодействия между BN^C и углеродом (2190-2510 К).

На рис. 3 приводится выход конденсированного карбида бора в зависимости от температуры и количества углерода в шихте, где четко вырисовывается температурная область 25003700 К, в которой ожидается наибольшее количество B_4C^C. Как показывает оцифровка (соответствующая количеству молей углерода в исходной смеси), максимум концентрации карбида бора в равновесной смеси приходится на 3-5 молей С.

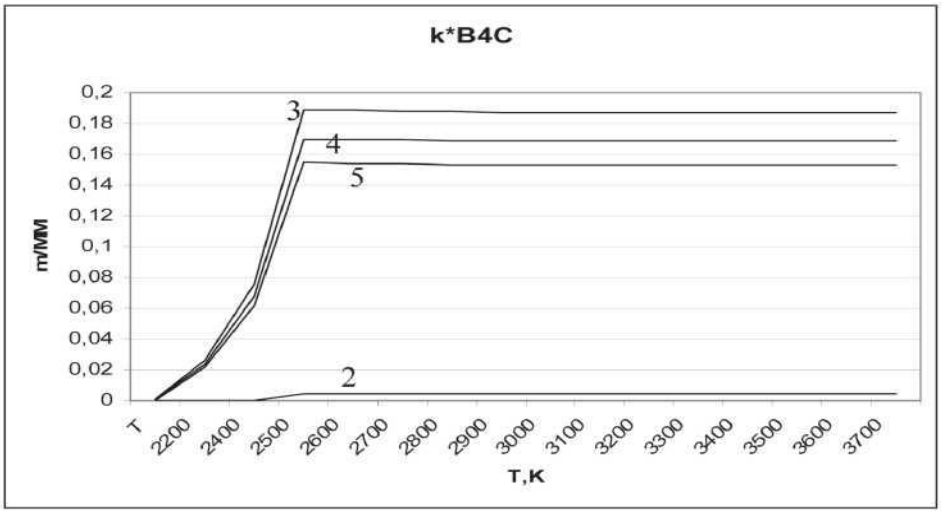


Рис. 3 – Зависимость концентрации B_4C^C от температуры и числа молей в исходной смеси. Оцифровка линий соотвествует числу молей углерода в шихте.

Повышение температуры выше 2510 К дает новый равновесный состав. Для области более бедной по содержанию углерода характерно присутствие чистой фазы бора. Эта, седьмая область, достаточно широка по температурному интервалу и простирается от 2510 до 3830 К. Ее нижняя граница обусловлена исходным количеством углерода от 1,75 до 2,0 молей. Концентрация конденсированного бора меняется незначительно.

Характер влияния температуры на концентрацию конденсированного бора показан на рис. 4. Причем четко иллюстрируется разграничение областей, содержащих чистый бор, на две части. Первая часть (температуры 2540-2887 К) содержит бор при содержании 1,75-2,25 моля С. Наибольшее его количество ожидается при вводе в шихту 1,75-2 моля С, а повышение количества углерода в исходной смеси выше 2 молей приводит к снижению концентрации бора. Однако, с повышением температуры (выше 2887 К) выявляется новая черта влияния количества углерода в исходной смеси. Здесь отлично иллюстрировано, что с повышением количества молей С получаем максимальный выход конденсированного бора (линии 2-5). Все изложенное позволяет сделать вывод, что для получения конденсированного бора в системе «B-O-N-C» оптимальным условием является температурный интервал 2600-2900 К с количеством углерода в исходной смеси 2-4 моля.

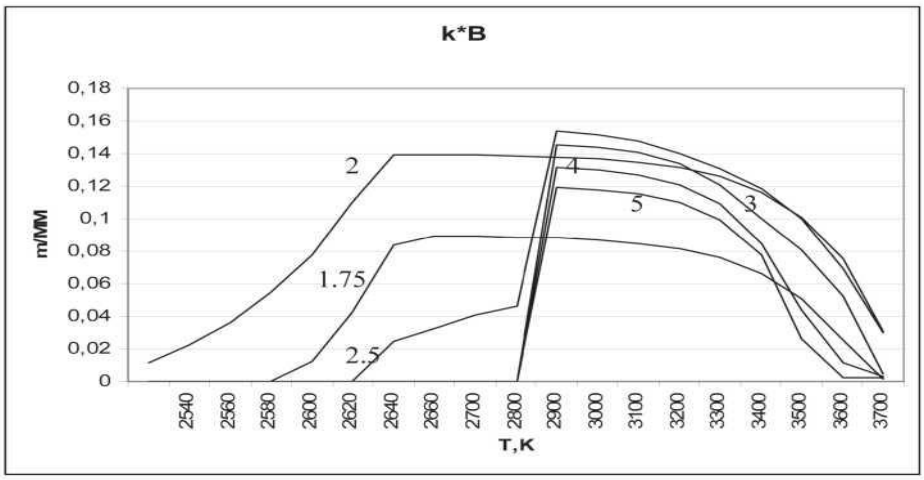


Рис. 4 – Зависимость концентрации B^C от температуры и числа молей в исходной смеси. Оцифровка линий соответствует числу молей углерода в шихте.

Одновременное сосуществование B_4C^C и B^C составляет восьмую область диаграммы. Образовавшееся соединение устойчиво до 2887 К и в дальнейшем разлагается на конденсированные B^C и C^C

Однако, с вводом выше 4,0 молей C^C в исходную смесь начинается выделение углерода в виде несмешивающейся фазы. Это количество углерода описывает нижнюю границу девятой области, которая состоит из конденсированного углерода, карбида бора и чистого бора.

Смесь, состоящая из конденсированного бора и углерода, образует десятую область диаграммы, которая заканчивается на температуре 3730 К.

Выше этой температуры расположена область газовой фазы.

Необходимо отметить, что судя по фазовой диаграмме, основные «события» происходят в пределах содержания углерода от 0,5 до 4,5-5 молей в исходной смеси, поэтому всю систему следовало бы рассматривать до верхнего значения указанного интервала концентрации углерода. Этим еще раз подчеркивается целесообразность проведенного нами компьютерного эксперимента. Помимо сведений об областях равновесного сосуществования различных фаз в широком диапазоне температур и сути процессов, предшествующих образованию тех или иных компонентов, фазовая диаграмма позволяет для конкретно подобранного содержания смеси определить максимальное количество углерода, сверх которого объект перестает быть источником новых сочетаний тугоплавких веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Краснокутский Ю.И., Пархоменко В.Д., Задорожний В.М. Термодинамический анализ системы «B-O-N-C» // Прикладная химия. - 1977. - Т. 51. - № 9. - С. 2019-2022.

2. Миндин В.Ю., Эристави Д.В. Компьютернохимическое исследование термодинамики взаимодействия в бор- и кремнийсодержащих системах. - Тбилиси: Мецниереба, 1994. - 230 с.

3. Эристави Д.В., Гогишвили А.Р, Саруханишвили А.В., Куциава Н.А. Термодинамика взаимодействия триоксида дибора с графитом и азотом // Химическая технология. - 2007. - Т. 8. - № 1. - С. 36-37.

4. Трусов Б.Г. Многоцелевой программный комплекс АСТРА. - М.: МГТУ им. Баумана, 1993.

5. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание в 4-х т. - М.: Наука, 1978-1982.

УДК 669.187.2:669.015.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОЛИВИНОВО - ПИРОКСЕНОВЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ.

М.М.Гасик[*] (д.т.н), М.И.Гасик (д.т.н), И.В.Цветков
Национальная металлургическая академия Украины

Постановка задачи исследования. При выплавке электростали в сверхмощных дуговых печах с эркерным выпуском металла для засыпки канала сталевыпускного отверстия эркера применяются зернистые материалы предпочтительно магнезиально-силикатных оливино- пироксеновых составов. Потребность в материалах для засыпки канала эркера небольшая по сравнению с, например, количеством твердых шлакообразующих компонентов, используемых при внепечной обработке стали, однако к ним предъявляется ряд трудновыполнимых требований.

Анализ литературных данных, патентных описаний свидетельствует, что известно несколько видов материалов для засыпки сталевыпускного отверстия эркера дуговой печи. Вместе с тем наиболее предпочтительным являются магнезиально-силикатные зернистые материалы оливино[*]- пироксенового[**] состава. Новизна и промышленная полезность их применения защищена рядом патентов, преимущественно зарубежных фирм.

В условиях горно-металлургического комплекса нашей страны имеются природные и техногенные магнезиально-силикатные материалы, которые могли бы заменять импортные [1]. Проведение комплексных исследований этих материалов методом термодинамического моделирования имеет актуальное значение для научно обоснованного выбора магнезиально-силикатных материалов для сталеплавильного производства.

Анализ известных составов засыпок для сталевыпускного отверстия эркера ДСП. Анализ литературных данных химических составов импортных засыпок подтверждает, что чаще других для засыпки сталевыпускного отверстия эркера дуговой электросталеплавильной печи применяют смеси марок «OLIVINA FILL» (47,8%-MgO, 42,0%-SiO_2 и др.), «DALPOR QPFO» (60,57%-MgO, 25,78%-SiO_2 , 1,88%-Al_2O_3 , 5,36%-Fe_2O_3 , 1,89%CaO и др.). Минеральный состав этих засыпок в первом приближении можно оценить по результатам анализа фазовых равновесий в бинарной MgO-SiO_2 и тернарной MgO-SiO_2-FeO системах.

Фазовые равновесия в системе MgO-SiO_2 представлены на рис 1. Исходные оксиды MgO и SiO_2 плавятся при температурах 2825ºС и 1728ºС соответственно, что существенно выше средней температуры сталеплавильных процессов, принимаемой за 1600ºС. В системе существуют два химических соединения $2MgO \cdot SiO_2$ (56,52% MgO и 43,48% SiO_2) с температурой конгруэнтного плавления 1890ºС и $MgO \cdot SiO_2$ (39,39%MgO и 60,61%SiO_2) с температурой инконгруэнтного (перитектического) плавления 1557ºС. В частной системе MgO -$2MgO \cdot SiO_2$ известна эвтектика (состава

---

[*] Aalto University, School of chemical Technology(Хельсинский технологический университет, факультет материаловедения)

[*] Оливин (Olivin) назван по оливко-зеленому цвету,- породообразующий минерал, магнезиально-железистый силикат с формулой $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$.Содержание Fe и Mg варьирует между двумя конечными членами непрерывного изоморфного ряда оливинов: форстеритом $Mg_2[SiO_4]$ и фаялитом — $Fe_2[SiO_4]$.

[**] Пироксе́ны — группа цепочечных силикатов вида $(Mg ,Fe)_2[Si_2O_6]$

64% MgO и 36% SiO_2) с температурой 1860ºС. Вторая эвтектика существует в частной системе $MgO \cdot SiO_2 - SiO_2$ (38% MgO и 62% SiO_2) с температурой 1543ºС.

Химическому соединению $2MgO \cdot SiO_2$ в природе соответствует минерал форстерит*. Структура форстерита образована изовалентными тетраэдрами $[SiO_4^{4-}]$ и внедренными между ними ионами Mg^{2+}. Теплота плавления форстерита Lпл.=58,52 кДж/моль. При плавлении объем форстерита увеличивается на 3% отн. Теплота образования форстерита из оксидов по реакции $2MgO + SiO_2 = 2MgO \cdot SiO_2$ равна ΔH^0_{298} = - 63,20 кДж/моль.

В отличии от форстерита метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ имеет четыре полиморфные модификации: энстатит, протоэнстатит, моноклинный клиноэнстатит и высокотемпературный клиноэнстатит. Положение этих полиморфных форм метасиликата приведены на рис 1 [2].

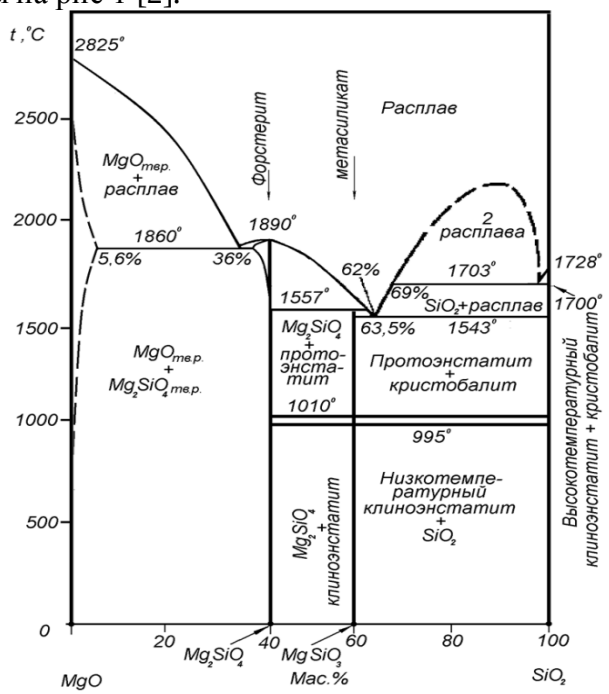


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы MgO - SiO_2 [2].

Характеристика плавкости минералов группы оливина и пироксена в трехкомпонентной системе $MgO\text{-}SiO_2\text{-}FeO$. Большинство информации по составам материалов засыпок сталевыпускного отверстия эркера дуговой электросталеплавильной печи относится к сухим огнеупорным массам разных марок.(табл. 1) [2,6-8].

Материалы засыпок по данным литературных источников и сертификатов имеет следующий зерновой состав 0-6мм; 2-5мм с ограничением фракции 0-2мм. Определенный рассевом фракционный состав для засыпки Magnofill BT 2-5 приведен ниже:

Фракция, мм	5,0-7,0	3,0-5,0	1,5-3	1-1,5	0-1
%	9,8	8,1	61,6	19,3	1,2

Результаты определения фракционного гранулометрического состава свидетельствуют, что сумма фракций 1-1,5мм и 0-1 мм составляет 20,5%, что не согласуется с литературными данными по ограничению 0-2 мм.

С целью определения возможности использования природных и техногенных магнегиально-силикатных материалов в качестве огнеупорных засыпок канала эркера

---

* Форстерит (Forsterit) назван в честь лондонского коллекционера и торговца минералами Форстера (1739-1806 г.г.), оливин магниевый $Mg_2[SiO_4]$, конечный член ряда оливина [3].

ниже приведен анализ диаграмм фазовых равновесий и плавкости оливиновых и пироксеновых составов в системе $MgO-SiO_2-FeO$ (рис. 2).

Таблица 1 – Химические составы магнезиально-силикатных материалов, используемых для засыпки сталевыпускного отверстия эркера [6-8]

Тип	Марка продукта	Массовая доля, %					
		MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	Стартовая смесь LEV 5	min 50	max 2	-	max 8	min 30	max 2
MgO —SiO_2	OLIVIA FILL НА ОСНОВЕ ОЛИВИНА	47,2				42,1	
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	THERAMER FILL 226 ПРОИЗВЕДЕНА ИЗ ОЛИВИНА	48,3	0,5	7,4		42,4	
MgO — SiO_2 — (Fe_2O_3, Cr_2O_3)	OLIVIN	45-51	1,8-2	0,6	7-8	40-45	0,6
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	DALPOR QPFO-40/GLC	60,75	1,88	-	5,36	25,78	1,89
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	INTERFULL CR 33C	В качестве сырья используются MgO и $MgO.SiO_2$ (периклаз и оливин).					
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	SCHIEBERSAND CR 33 C	В качестве сырья используются MgO и $MgO.SiO_2$ (периклаз и оливин).					
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	Смесь стартовая для электропечи «ССЭП-1»	46,0			11,0	35.0	1,0
MgO — SiO_2 — Fe_2O_3	СС-46-Э	Основной составляющей (99-100%) является дунит. Не менее 46% MgO					

Как отмечалось выше к оливиновой группе относят минералы имеющие формулу $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$. Крайними членами изоморфного ряда являются форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ и фаялит $2FeO \cdot SiO_2$. Как форстерит, так и фаялит в природе в чистом виде практически на встречаются, так как при их выделении из магматических расплавов, находящиеся в расплаве магний и железо, способны неограниченно взаимно замещать друг друга в решётке оливина. В зависимости от химсоставов форстерит - фаялитовых кристаллов плотность, твердость и плавкость их изменяется в определенных интервалах.

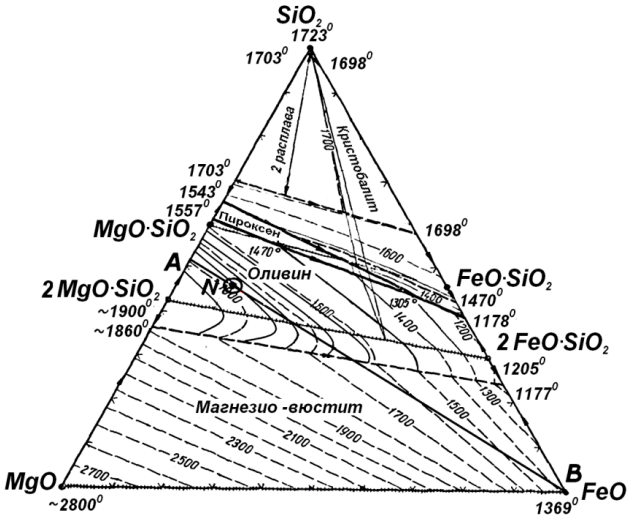


Рис. 2 – Диаграмма состояния системы $MgO-SiO_2-FeO$ где-⊙ узкая концентрационная область, соответствующая химическим составам засыпок сталевыпускного отверстия эркера дуговой электропечи.

Особенностью тернарной диаграммы равновесного состояния $MgO-SiO_2-FeO$ является отсутствие в ней тернарных соединений и большое концентрационное поле магнезиовюстита $(Mg_x,Fe_{1-x})O$. Поле оливинов, примыкающее к верхней стороне поля магнезиовюстита, оконтурено линиями $2MgO\cdot SiO_2$ – $2FeO\cdot SiO_2$ и $MgO\cdot SiO_2$ – $FeO\cdot SiO_2$, т.е. оливиновое поле сменяется пироксеновым, и последнее, областью существования несмешивающихся двух жидкостей и твердым кристобалитотм.

Анализ данные, патентови производственных сертификатов показывает, что состав рассматриваемого импортного материала соответствует области N. (рис. 2) При перемещении по линии АВ через точку N от стороны треугольника $MgO-SiO_2$ до вершины FeO температура плавления оливинов снижается от 1800ºС при 10% FeO до 1700ºС при 30% FeO.

К оливиновой группе относятся также минерал либенбергит $(Ni,Mg)_2SiO_4$ $(NiO,MgO\cdot SiO_4)$, монтитчеллит $Ca,Mg\cdot[SiO_4]$ где Mg замещается Fe (до 17%) и Ca — Mn (до 3%) образуя железисто - кальциевый оливин $Ca,Fe\cdot[SiO_4]$.

Учитывая низкое содержание в засыпках CaO дальнейшее рассмотрение фазовых равновесий относится к тройной системе $MgO-SiO_2-FeO$. Присутствие в некоторых магнезиально-силикатных засыпках Al_2O_3 и других оксидов, влияющих на фазоминеральные образования, обуславливает необходимость термодинамического анализа равновесий в модельной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$.

Математическое моделирование термодинамических фазовых равновесий в магнезиально-силикатной системе с наличием примесных оксидов. Расчет равновесия минеральных фаз в системе, соответствующей составу импортной засыпки эркера (масс %: 48,05-MgO; 1,90-Al_2O_3; 8,01-Fe_2O_3; 42,04-SiO_2), выполнен по методу минимизации энергии Гиббса с использованием баз данных FToxid и DB09 программы FactSAGE 6.2. Исходные массовые доли оксидов приводили к равновесию при 1600° и затем повторяли при снижении температуры до 1000°С с шагом 100°. Для твердых фаз, имеющих несколько подрешеток, рассчитывали полый массовый состав (как нейтральных, так и ионных вкладов компонентов). Данные по результатам моделирования обобщены в табл.2-5 и представлены на рис. 3-5.

Следует отметить, что в результате термодинамического моделирования фазовых равновесий в определенном температурном интервале установлено существование следующих минеральных фаз. Жидкая фаза (шлак) стабильна выше 1300°С и занимает 18-33% общей массы смеси. Шлак представлен главным образом системой $MgO-SiO_2-Fe_2O_3$. Ведущая твердая фаза при всех температурах - оливин (65-80%), в основном состоящий из Mg_2SiO_4, $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Фаза шпинель стабильна при 1200-1400°С и представлена в основном соединениями $MgFe_2O_4\cdot Fe_3O_4$, $(Fe,Al)(Fe,Al)_2O_4$. Ортопироксен стабилен ниже 1300°С и состоит из компонентов $Mg_2Si_2O_6$, $Mg(Fe^{3+})_2SiO_6$, $Mg(Fe^{3+})AlSiO_6$, $Mg(Fe^{3+})Si_2O_6\cdot$ $Mg_2(Fe^{3+})SiO_6$, $MgAlSi_2O_6\cdot Mg_2AlSiO_6$. Корунд-фаза существующая в температурном диапазоне 1000-1100°С, в основном представлена Fe_2O_3 (97,7%), с содержанием оксида алюминия менее 3%.

Из данных моделирования (табл. 2) следует, что начиная с 1300°С количество ортопироксена по мере повышения температуры снижается и при 1400°С эта минеральная фаза исчезает. Вместе с тем начиная от 1300°С количество фазы- шлак увеличивается, доля при 1600°С 32,18%. Важно отметить, более высокотемпературная оливиновая фаза в температурном интервале 1000-1400°С достаточно стабильна, с повышением температуры более 1400°С содержание ее снижается до 67,26%. Фаза шпинель (4,77%) появляется при 1200°С и исчезает при 1400°С. Количество корунд-фазы не велико (4,33% при 1000°С и 3,51 при 1100°С).

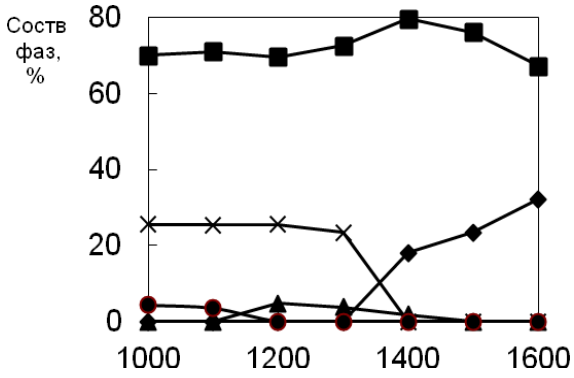


Рис. 3 – Изменение фазового состава магнезиально-силикатного материала засыпки в температурном интервале 1000-1600°С. *Оливин; Ортопироксен; Шлак; Корунд фаза; Шпинель.*

Таблица 2 – Фазовый (минеральный) состав магнезиально-силикатной засыпки

Фаза	Массовая доля минеральной фазы, (%) при соответствующей температуре (°С)						
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Газ	0,04	0,09	0,18	0,29	0,49	0,57	0,56
Шлак	0,00	0,00	0,00	0,00	18,02	23,38	32,18
Шпинель	0,00	0,00	4,77	3,79	1,83	0,00	0,00
Ортопироксен	25,57	25,34	25,48	23,39	0,00	0,00	0,00
Оливин	70,06	71,06	69,57	72,53	79,66	76,05	67,26
Корунд-фаза	4,33	3,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Представляет теоретический и технологический интерес изменение состава фазы шлака с повышением температуры (табл. 3). Повышение температуры от 1400°С до 1600°С сопровождается обогащением фазы шлака MgO (26,32% при 1400°С и 32,25 при 1600°С) за счет снижения концентрации Fe_2O_3 , SiO_2, Al_2O_3.

Таблица 3 – Изменение химсостава шлаковой фазы при повышении температуры от 1400-1600°С

Оксид	Массовая доля оксида, (%) при температуре (°С)		
	1400	1500	1600
Al_2O_3	9,93	8,13	5,90
SiO_2	47,85	43,59	42,92
FeO	5,83	7,41	7,33
Fe_2O_3	10,07	10,02	7,59
MgO	26,32	30,85	36,25

Из данных сосуществующих фаз до температуры 1400°С представляет интерес анализ табл. 4. об изменении химсостава ортопироксена в интервале температур 1300-1400°С. Ведущими минеральными образованиями существующими в данной области температур являются четыре фазы $MgMgSi_2O_6$ $MgFe^{3+}Si_2O_6^{[+]}$ $MgMgFe^{3+}SiO_6^{[-]}$ $MgMgAlSiO_6^{[-]}$, остальные фазы термодинамически существуют по количеству в малых весовых процентах.

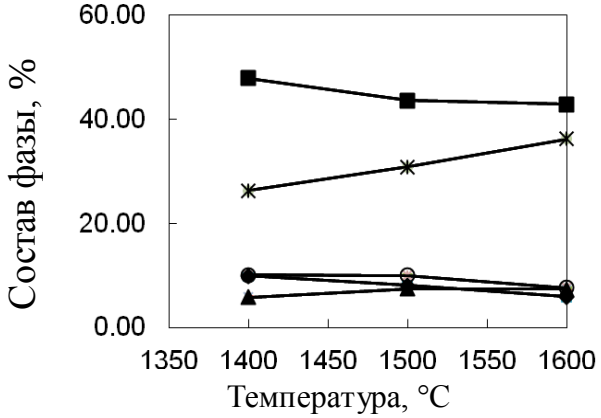


Рис. 4 – Влияние температуры на химический состав шлаковой фазы. SiO_2; MgO; Fe_2O_3; FeO; Al_2O_3.

Таблица 4 – Изменение состава фазы ортопироксена при повышении температуры от 1400-1600°С

Силикаты	Массовая доля компонента в составе ортопироксена, (%) при температуре (°С)			
	1000	1100	1200	1300
$MgMgSi_2O_6$	42,9337	39,1245	48,0424	45,3947
$MgFe^{3+}Si_2O_6^{[+]}$	17,7054	18,2025	15,1008	14,0923
$MgMgFe^{3+}SiO_6^{[-]}$	8,1677	9,0027	7,7550	7,2229
$MgMgAlSiO_6^{[-]}$	13,2339	12,7565	11,2136	11,4813

Таблица 5 – Изменение состава фазы оливина при повышении температуры от 1000-1600°С

	Массовая доля компонента в составе оливина, (%) при температуре (°С)						
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$MgMgSiO_4$	99,141	98,036	96,319	93,843	90,489	89,561	90,690
$FeFeSiO_4$	0,002	0,009	0,031	0,086	0,208	0,249	0,194
$MgFeSiO_4$	0,330	0,725	1,310	2,118	3,167	3,388	2,964
$FeMgSiO_4$	0,528	1,230	2,340	3,952	6,137	6,802	6,152

В результате математического моделирования термодинамического равновесия фаз модельного состава импортного засыпочного зернистого материала установлено, что при температурах жидкой стали в дуговой печи он представлен в основном (65-80%) твердой оливиновой фазой. Как подтверждено промышленной практикой использование этого магнезиально-силикатного материала его выявленый фазово-минеральный состав соответствует требованиям функциональных параметров предъявляемых для засыпки сталевыпускного отверстия эркера дуговой электропечи, выплавляющей металл полупродукт для последующего раскисления, легирования и рафинирования методами внепечных технологий.

Поэтому при выборе природных и техногенных материалов для засыпки сталевыпускного отверстия эркера дуговой печи наряду с определением их исходного химического и минералогического состава необходимо методом математического моделирования термодинамического равновесия фаз определить изменение фазового состава в условиях нагревания до средних температур выплавки металла перед выпуском его из дуговой электропечи. По предварительной оценке в качестве засыпочных материалов могут быть использованы концентраты обогащения талько-магнезитовах руд Правдинского месторождения (Приднепровье) магнезиально-силикатные отвальные шлаки выплавки богатого ферроникеля на ПФК и др.

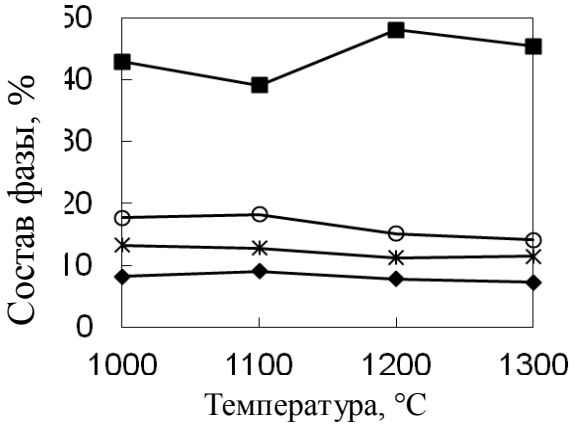


Рис. 5 – Зависимость химического состава фазы ортопироксена от температуры. $MgMgSi_2O_6$; $MgMgAlSiO_6^{[-]}$; $MgFe^{3+}Si_2O_6^{[+]}$;; $MgMgFe^{3+}SiO_6^{[-]}$.

Выводы.

1. Выполнено аналитическое исследование химического и гранулометрического составов магнезиально-силикатных зернистых материалов используемых в электросталеплавильном производстве для засыпки сталевыпускного отверстия эркера сверхмощных дуговых электропечей нового поколения.

2. Установлено, что в качестве материалов для засыпки сталевыпускного отверстия эркера предпочтительно применяются оливино-пироксеновые магнезиально-силикатные виды сырьевых материалов.

3. Проведен анализ плавкости минеральных фаз бинарных и тернарных магнезиально-силикатных систем $MgO\text{-}SiO_2$ и $MgO\text{-}SiO_2\text{-}Fe_2O_3$.

4. Выполнено математическое моделирование термодинамического равновесия всех сосуществующих фаз в магнезиально-силикатных системахсложного исходного минерального состава групп оливина и пироксена методом минимизации энергии Гиббса с использованием баз данных FToxid и DB09 лицензированной программы Fact SAGE 6.2. в широком температурном интервале от 1000°С до 1600°С.

5. На модельном химическом составе импортной засыпки методом математического моделирования термодинамического равновесия фаз установлено, что жидкая минеральная фаза (шлак) формируется свыше 1300С, а ортопироксеновая фаза равновесная до 1300С исчезает при нагревании свыше 1400С. Основная твердая фаза оливина стабильна во всем исследованном температурном интервале от 1000С до 1600С.

6. Результаты математического моделирования термодинамического равновесия фаз в магнезиально-силикатной системе $MgO\text{-}SiO_2\text{-}FeO$ с примесными оксдами представляет собой разработанный метод физико-химического анализа природных и техногенных MgO- содержащих материалов для оценки возможности использования их в качестве засыпочного материала для сталевыпускного отверстия эркера дуговых электропечей.

7. Разработанный метод может быть рекомендован для предварительной материаловедческой оценки природных и техногенных материалов, какими являются концентраты обогащения талько-магнезитовых руд Правдинского месторождения (Приднепровье), магнезиально-силикатные отвальные шлаки выплавки богатого ферроникеля из импортной никельсодержащей руды с магнезиальной пустой породой и др.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Термодинамический анализ процессов восстановления кремния из магнезиальносиликатного пироксенового расплава углеродом с получением форстеритового материала и ферросилиция [Текст] / И.В.Цветков, М.М.Гасик,

М.И.Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. -2013. -№2. С.26-30.

2. Исследование и совершенствование составов и свойств металлургических порошков для засыпки каналов шибера сталеразливочных ковшей [Текст] : автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02 / Г.А.Ребинский. - Липецк, 1999. - 16 с. : ил

3. Бережной А.С. /Многокомпонентные системы окислов : монография [Текст] /; АН УССР, Ин-т общ. и неорган. химии. – Киев : Наук. думка, 1970 . – 544 с.

4. Штрюбель *Г.,* Циммер *З.*Х. /Минералогический словарь[Текст]. М.: Недра, 1987. 494 с.

5.Минералогическая энциклопедия [Текст] / Под ред. Фрея К.; пер. с англ. –Л.: Недра, 1985. – 512 с.

6. Смесь стартовая СС-46-Э, http://vtorogp.rosfirm.ru/startovaya-smes-ss-46-pc348878377.htm

7. Смесь стартовая для электропечи ССЭП-1 ТУ 1593-066-13706960-2007, http://www.rtpk.ru/products/metallurgy/471

8. CS5-katalogBOMEX2010-VATROSTALNI-MATERIJALI-RU[1].pdf, http://www.bomexholding.com/vatroproizvodnja.html

УДК 622.785:669.74

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСВА И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

С.Г. Грищенко,[1)] В.В. Кривенко [2)], А.Н. Овчарук [3)], В.И. Ольшанский [4)], И.Ю.Филиппов [4)], А. Ю. Таран[3)]

[1)] – Украинская ассоциация производителей ферросплавов (УкрФА)

[2)] - Металлургический институт Криворожского национального университета

[3)] - Национальная металлургическая академия Украины)

[4)] - ПАО «Никопольский завод ферросплавов

Выбор рациональной технологии переработки и технико-экономические показатели производства марганцевых ферросплавов в значительной мере определяются качеством марганцеворудного сырья: химическим, минералогическим и гранулометрическим составами, физическими свойствами. Месторождения марганцевых руд на земном шаре распределены крайне неравномерно; столь же неравномерен их вещественный состав, что связано с генезисом руд [1].

Большая часть мировых разведанных запасов марганцевых руд (более 80%) сосредоточена в Южно-Африканской республике (ЮАР), которая является крупнейшим их производителем и экспортером. В Украине балансовые запасы составляют около 2 млрд. тонн, при этом более 70% отечественных марганцевых руд труднообогатимы и относятся к карбонатным и окисно-карбонатным разновидностям. Отличительной способностью марганцевых руд отечественных месторождений является относительно невысокое содержание марганца и повышенная концентрация фосфора и кремнезема [2], что не позволяет, в отличие от большинства зарубежных руд, использовать сырье без предварительного обогащения и окускования.

Для адекватности оценки сырья необходимо сопоставить показатели качества марганцевых концентратов, производимых в Украине и за рубежом (табл. 1).

Таблица 1 – Технические требования, предъявляемые к качеству марганцевых руд и концентратов для выплавки ферросплавов

Компонент	Массовая доля, %							
	Для ферромарганца				Для силикомарганца			
	Украина Ic	Западная Европа		США «А»с	Украина IIс	Западная Европа		США «Б»с
		Ic	IIс			Ic	IIс	
Mn, не менее	43,0	48,0	46,0	46,0	34,0	44,0	40,0	40,0
Fe, не более	-	-	7,5	8,0	-	9,0	12,0	16,0
SiO_2, не более	-	7,0	9,0	12,0	-	10,0	12,0	15,0
P, не более	-	0,12	0,15	0,18	-	0,15	0,15	0,30

Примечание: указаны требования к Никопольским окисным концентратам и концентратам и рудам зарубежных производителей.

Трудности с производством конкурентоспособных марганцевых сплавов на отечественном сырье особенно обострились в последние годы, когда, с одной стороны, отечественные предприятия начали наращивать выпуск низкофосфористых марок силикомарганца и ферромарганца, а с другой стороны, возросшая стоимость энергетических ресурсов сделала неконкурентоспособной действовавшую ранее технологию пирометаллургической технологии дефосфорации сырья. Это потребовало применения на украинских ферросплавных заводах импортных марганцевых руд.

В этой связи были исследованы пробы марганцевых руд различного химического и фракционного составов (табл. 2-5), которые в настоящее время широко используются при производстве марганцевых ферросплавов на отечественных предприятиях. К ним относятся пробы марганцевых руд месторождений Грузии, Бразилии, Австралии и Ганы.

Анализируя результаты исследований физических свойств марганцевых руд, приведенные в табл. 3, следует отметить, что руды имеют незначительную пористость, кроме руды из Грузии, и более высокую истинную плотность по сравнению с отечественными марганцевыми концентратами. Механическая прочность (по фракции более 5 мм) кусковых марганцевых руд не высокая и уступает в прочности марганцевому агломерату, произведенному из отечественных концентратов.

Таблица 2 – Химический состав исследованных образцов марганцевых руд

№ п/п	Страна-производитель	Массовая доля компонентов, %									
		Mn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	п.п.п.
1	Грузия	47,20	12,09	1,88	1,92	0,75	1,86	0,47	0,21	0,59	3,29
2	Бразилия	47,60	9,30	1,20	1,03	1,34	9,30	0,14	0,23	1,15	2,29
3	Австралия	47,00	13,05	1,63	2,67	0,98	8,94	0,07	0,12	0,03	3,88
4	Гана-I	30,00	14,05	2,65	4,65	5,08	1,72	0,16	0,28	0,24	31,6
5	Гана-II	39,79	19,30	4,20	0,40	0,12	7,10	0,32	0,19	0,63	5,02
6	Гана-III	30,50	13,52	2,20	4,81	4,85	1,05	0,25	0,24	0,21	32,6

Таблица 3 – Результаты исследований общих физических свойств марганцевых руд

№ п/п	Страна-производитель	Массовая доля влаги, %	Плотность, кг/м^3			Пористость общая, %	Прочность (ДСТУ 3200-95)
			насыпная	кажущаяся	истинная		на удар по фракции более 5 мм, %
1	Грузия	4,0	1740	2400	3880	38,14	31,0
2	Бразилия	8,4	2940	4210	4270	10,92	58,0
3	Австралия	2,8	2110	3850	4020	4,23	75,6
4	Гана-I*	1,6	2300	3240	3270	1,4	71,0
5	Гана-II	7,2	2090	-	3670	-	-
6	Гана-III	1,6	2120	3190	3370	5,3	72,0

** Марганцевая руда Гана I и III – карбонатная, Гана II – окисная.*

Таблица 4 – Минералогический состав исследованных образцов марганцевых руд

№ п/п	Страна-производитель	Распределение марганца по минеральным фазам, %											
		Рудная фаза		Пиролюзит		Минералы группы псиломелана		Браунит		Манганит		Карбонаты марганца (родохрозит, кальциевый родохрозит)	
		Mn	M	Mn	M	Mn	M	Mn	M	Mn	M	Mn	M
1	Грузия	47,20	76,4	43,7	69,1	-	-	-	-	3,2	6,1	0,3	1,2
2	Бразилия	47,60	78,6	16,3	25,8	14,6	25,3	16,7	27,5	-	-	-	-
3	Австралия	47,00	77,2	2,5	3,9	3,2	5,4	40,5	66,0	-	-	0,8	1,9
4	Гана-I	30,00	78,5	1,1	1,7	-	-	1,2	1,9	-	-	27,7	74,9
5	Гана-II	39,7	66,2	18,3	29,0	17,0	29,4	3,8	6,0	-	-	0,6	1,8
6	Гана-III	30,5	77,8	-	-	-	-	-	-	-	-	30,5	77,8

Таблица 5 – Массовая доля примесных элементов в образцах марганцевых руд

№ п/п	Страна-производитель	Массовая доля элементов, %			
		B (бор)	As (мышьяк)	Pb (свинец)	Hg (ртуть)
1	Грузия	0,0090	0,0050	0,0010	менее 0,0030
2	Бразилия	0,0110	менее 0,0050	0,0150	менее 0,0030
3	Австралия	0,0160	менее 0,0050	0,0150	менее 0,0030
4	Гана-I	0,0110	0,0075	0,0010	менее 0,0030
5	Гана-II	0,0090	0,0150	0,0020	менее 0,0030
6	Гана-III	0,0200	0,0100	0,0010	менее 0,0030

Как показано в табл. 5, анализируемые импортные руды имеют несколько повышенное содержание примесей цветных металлов (бор, мышьяк, свинец, ртуть), которые в основном связаны с марганцевыми минералами руды.

Присутствие соединений мышьяка и бора в минерально-сырьевых компонентах металлургической шихты обусловливает необходимость принятия ряда дополнительных мер для уменьшения их вредного влияния на качество стали. Переработка мышьякосодержащих марганцевых и железных руд усложняется еще и тем, что оксидные соединения мышьяка, и особенно арсин (AsH_4), относятся к группе промышленно ядовитых веществ. Проблема бора и мышьяка до недавнего времени не привлекала внимания производителей ферросплавов.

Следует отметить, что в рекламных проспектах какое-либо регламентирование содержания этих элементов в марганцеворудном сырье отсутствует. Вместе с тем, известно, что компания «Vale de Rio Doce» (Бразилия, 1994г.) для руды, состоящей в основном из диоксида марганца (MnO_2 - 81,34–80,00 %), ввела ограничения мышьяка до 0,0044 % в первом сорте и до 0,0048 % во втором сорте, а свинца – до 0,021 % и до 0,024 % соответственно по сортам.

По аналогии с фосфидами марганца, можно полагать, что присутствующие в шихте бор и мышьяк при выплавке марганцевых ферросплавов практически полностью должны переходить в сплав, и это предположение подтверждают химические анализы аспирационной пыли ферросплавных печей, которая практически не содержит вышеперечисленные элементы. Что касается свинца и ртути, то их присутствие существенно не влияет на качество марганцевых ферросплавов, поскольку при выплавке марганцевых сплавов основная масса (более 90 %) этих примесей удаляется (возгоняется) в газовую фазу.

Следует отметить, что некоторые соединения и элементы, присутствующие в марганецсодержащем сырье, такие как оксиды щелочных металлов (Na_2O и K_2O), оксиды кремния, свинец, ртуть, цинк и др., попадая в зону высоких температур печи, переходят в газообразную фазу и поднимаются в верхние горизонты шахты ферросплавной печи, и осаждаются на шихтовых материалах. При этом фазовые переходы приводят к переносу тепла с нижних горизонтов шахты в верхние и могут повышать в верхних горизонтах температуру шихты и, соответственно, колошника. Достигнув определенных концентраций, циркулирующие вещества с шихтой могут образовывать настыли и жидкоподвижные смеси, которые отрицательно влияют на газодинамический и электрический режимы электроплавки. Также наблюдались случаи накопления на подине печи тяжелых металлов, нерастворимых в ферросплавах.

Выполненные химические и минералогические исследования позволяют вести расчет шихты, исключающий возможность образования жидкоподвижных фаз в объеме шахты ферросплавной печи. Установлено, что в процессе восстановления марганцевых руд, при сравнительно низкой температуре 750–800 ^oC образуются определенные марганцево-силикатные соединения (стекло и тефроит).

Исследования по определению восстановимости и температуры начала размягчения марганцевых руд производили по стандартным методикам (ДСТУ-3202-95; ДСТУ-3203-95) в атмосфере генераторного газа.

Изучению восстановимости марганцевых минералов, руд и концентратов посвящено большое число работ [3 - 5], при этом работа [5] посвящена изучению именно бразильских, африканских и австралийских руд; однако имеющиеся в литературе данные часто неоднозначны. Известно, что MnO_2 и $MnCO_3$ диссоциируют при сравнительно низких температурах - 510 и 176 ^oC соответственно. Восстановление оксидов и карбонатов марганца в исследуемых рудах протекает при более низких температурах, чем их диссоциация (рис.1).

На рис. 1 кривые изменения массы пробы в зависимости от температуры наглядно подтверждают этот вывод. Исследуемые пробы марганцевого сырья при одной и той же температуре и прочих равных условиях теряют массу за счет дегидратации, декарбонизации и диссоциации марганцевых минералов с различной скоростью.

На рис. 2 представлены результаты исследований по определению температуры начала размягчения марганцевых руд при нагревании в восстановительной среде. Температурой начала размягчения считается температура, при которой уменьшение линейных размеров испытываемых проб составляет более 10 % при воздействии на них постоянной механической нагрузки.

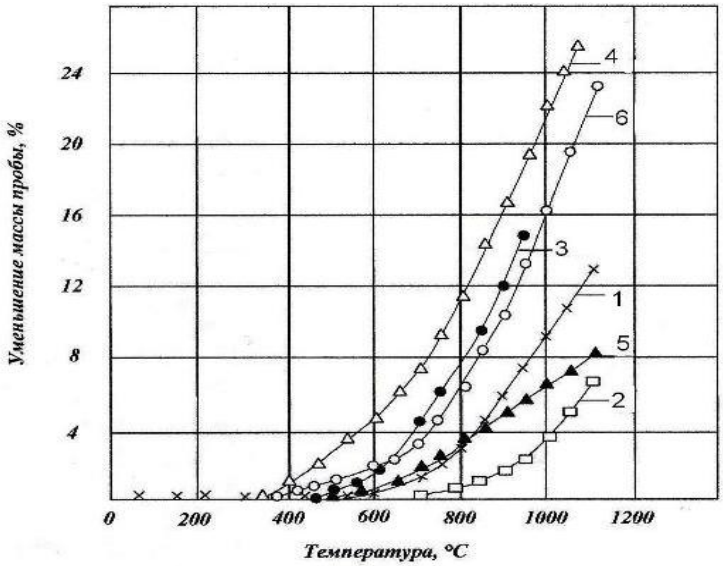


Рис. 1 – Кинетика изменения массы пробы в реакционной зоне при нагревании в восстановительной среде (цифры у кривых – номер пробы).

Характерной особенностью при восстановлении марганцевых руд является появление жидкой фазы при сравнительно низкой температуре 750 – 800 °С.

Вначале жидкая фаза наблюдается в отдельных микрообъемных частицах по периферии минералов, особенно на зернах полевого шпата $(K, Na)\cdot[AlSiO_3O_8]$ и кварца (SiO_2), граничащих с манганозитом (MnO).

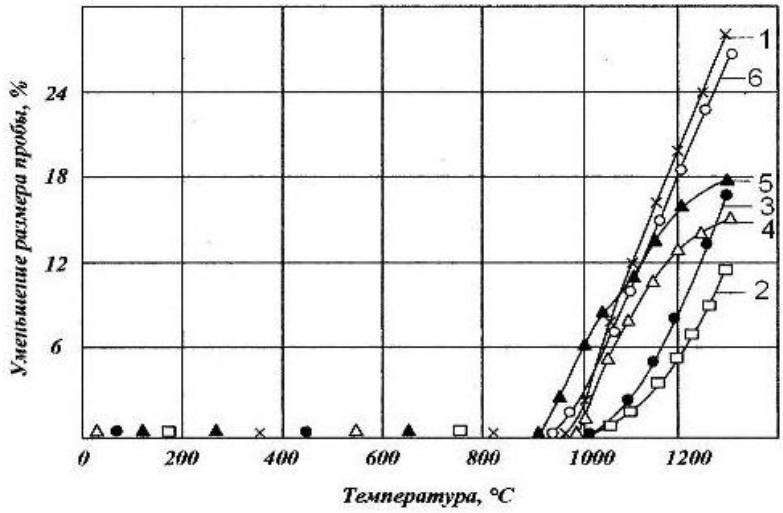


Рис. 2 – Изменение высоты пробы в реакционной зоне при нагревании в восстановительной среде (цифры у кривых – номер пробы).

С повышением температуры более 800°С количество жидкого расплава увеличивается, и силикатный расплав может пропитывать значительную часть рудной массы. Низкая температура начала появления жидкой фазы объясняется содержанием в исходном марганецсодержащем материале окислов калия, натрия, кальция, кремния, которые вместе с высокоактивным манганозитом образуют сложную по химическому составулегкоплавкую систему. Локальный рентгено-спектральный анализ участка оплавления фиксирует повышенное содержание элементов K, Na, Ca и Si.

Влияние природы исходной руды и ее вещественного состава на восстановимость и температуру размягчения и, в свою очередь, на структуру и свойства шлаковых расплавов очевидно. Вязкость шлаков должна способствовать быстрому стечению капель металла в сплав, быстрой взаимной диффузии оксидов и восстановителя, а следовательно, быстрому протеканию процесса, и наконец, позволять

оптимально распределять градиенты температуры в расплаве. К сожалению, потери марганца со шлаком только в виде металлических корольков при производстве марганцевых сплавов значительны. В частности, при выплавке силикомарганца они доходят до 7,0 % вследствие высокой вязкости конечного шлака.

Поэтому, в целом, физико-химические свойства исходного минерального сырья в условиях ферросплавного производства являются факторами, определяющими механизм, кинетику и статику процесса восстановления.

Для технологических процессов производства марганцевых ферросплавов благоприятными являются марганцевые руды и концентраты, характеризуемые повышенной температурой размягчения, способствующей более глубокому восстановлению марганца на начальном этапе процесса восстановления, когда шихта находится в твердофазном состоянии. Однако, некоторые из этих руд требуют больших энергетических затрат и относятся к трудновосстановимым, ввиду практически полного связывания оксида марганца в тефроите ($MnSiO_4$), родоните ($MnSiO_3$), якобсиде ($MnFe_3O_4$) и других термодинамически устойчивых соединениях. К тому же, некоторые из них, и особенно якобсид, обладают пониженным электросопротивлением.

Легкоплавкие марганецсодержащие материалы обладают высокой жидкотекучестью, что особенно неблагоприятно для технологии, когда доля их в шихте значительна. При этом происходит интенсивное накопление в ванне печи указанных расплавов, имеющих одновременно высокую электро-проводность, препятствующих завершению диссоциации, декарбонизации и восстановлению окислов и карбонатов марганца. Следовательно, в любом случае использование исследованных марганцевых руд в шихте для выплавки силикомарганца в соотношениях, необходимых для получения сплава заданного качества, предпочтительнее, чем из агломератов и руд отечествен-ного производства.

Результаты дифференциально-термического анализа образцов окисных, окисно-карбонатных и карбонатных руд и концентратов представлен на рис. 3 и в табл. 6.

Следует отметить, что проба 1 – это марганцевая руда, представленная, в основном, пиролюзитом (MnO_2); проба 2 представлена преимущественно браунитом (Mn_2O_3); проба 3 содержит в своем составе пиролюзит, псиломелан и кальцит. Кроме этого, во всех трех выше перечисленных пробах, особенно в пробе 1, (рис. 3) в интервале температур 300–400 ^oC происходят экзотермические реакции, обусловленные вторичным окислением образовавшейся закиси марганца (MnO), которая в этих условиях термодинамически нестабильна и вступает в реакцию с кислородом, в том числе и с кислородом, появившегося в результате диссоциации высших окислов марганца. Эта трактовка согласуется и подтверждается в работе [6].

Проба 4 -это, в основном, родохрозит. Кроме того, марганцевая руда содержит немного кальцита и псиломелана, а также установлено небольшое количество цеолита типа натролита. Основным компонентом в пробе 5 (см. рис. 3) является пиролюзит (58,4 %) и псиломелан. Кроме этого, в пробе содержится немного браунита и незначительное количество цеолита. Проба 6 представляет марганцевую карбонатную руду, состоящую, в основном, из родохризита (примерно 67 %). В руде имеется марганцовистый кальцит, обусловливающий потерю массы, равную 2,79% (табл. 6) в интервале температур 660 – 680 ^oC; также содержится немного псиломелана и цеолита. Дериватограммы марганцевых руд по характеру не однотипны и взаимно не сходны. Различие величины эндотермических эффектов вызвано отличием количества марганецсодержащих минералов и химического состава пустой породы. Термическое разложение высших оксидов и диссоциация карбонатов происходит в широком диапазоне температур вследствие различных тепло-физических свойств минералов.

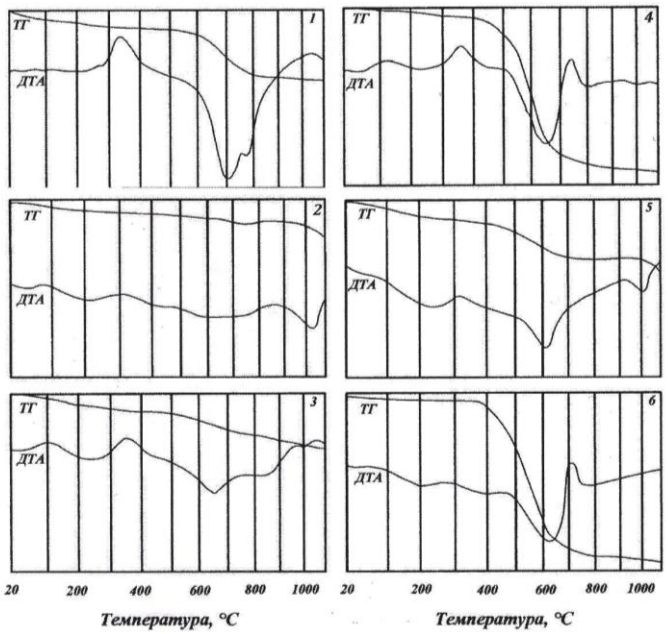


Рис. 3 – Характер дифференциальных кривых нагревания ДТА и изменения массы ТГ проб марганцевой руды: 1, 2 и 3 – номер пробы марганцевой руды, поступившей из Грузии, Австралии и Бразилии, соответственно; 4, 5 и 6 - номер пробы марганцевой руды, поступившей из Ганы-I, Ганы-II и Ганы-III, соответственно.

Качество зарубежных руд нами сравнено с украинскими концентратами I и II сорта, исходя из относительных модульных параметров (табл. 7), которые представляет собой отношение массовой доли элемента или компонента в руде к массовой доле марганца в ней или отношение суммы оксидных компонентов к сумме других компонентов в марганецсодержащем сырье, выраженных в долях единиц (д.ед.).

Таблица 6 – Результаты термического анализа проб марганцевой руды

Номер эффекта	Номер пробы											
	1		2		3		4		5		6	
	Страна-производитель											
	Грузия		Бразилия		Австралия		Гана-I		Гана -II		Гана-III	
	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %	Знак и температура (°С) эффекта	Потеря массы, %
1	(-) 100	} 1,66	(-) 57	0,61	-	} 2,11	-	} 0,96	(-) 60	1,32	(-) 60	0,605
2	-		(-) 180	0,44	(+) 115		(+) 125		-	1,82	-	0,605
3	-		(-) 240	0,64	(-) 260	0,90	-		(-) 270	1,58	(-) 210	0,34
4	(+) 340	1,82	-		(+) 350	0,77	(+) 340		(+) 340	} 1,75	-	
5	-	} 0,80	(-) 390	} 1,00	-		-		(-) 400		-	
6	-		(-) 610		-		(-) 640	} 24,38	-		(-) 420	
7	(-) 700	} 8,26	-	} 1,21	(-) 650	2,95	-		(-) 625	5,54	-	
8	-		-		-		(+) 725		-	} 0,67	(-) 627	25,71
9	(-) 760		-		-		-		-		(+) 705	
10	-		(-) 740		-		(-) 772	2,30	-		-	} 2,79
11	-		(-) 780		(-) 840	1,77	-		-		(-) 770	
12	-		-		-		(-) 990	0,87	-		(-) 980	1,14
13	-		-		(-) 1010	1,36	-		(-)1010	1,51	-	
14	(+) 1030		(-) 1050	2,15	-		-		-		-	
Σ		Σ 13,31		Σ 6,05		Σ 9,86		Σ 29,34		Σ 14,18		Σ 31,19

Примечание: Знак эффекта (+) – экзотермический, (-) – эндотермический.

Анализ значений модуля фосфора (P/Mn), как показателя удельной доли фосфора по отношению к содержанию марганца, свидетельствует, что украинские марганцевые концентраты характеризуются худшими значениями этого параметра, чем зарубежные руды. Модуль железа существенно больше у руды из Бразилии, Австралии и окисно-карбонатной Ганы, что не обеспечивает получение марганцевых ферросплавов и, прежде всего, силикомарганца с более высоким, по сравнению с базовым (65%), содержанием марганца. В настоящее время этот фактор является одним из главных, обеспечивающих высокую конкурентоспособность силикомарганца на мировом рынке.

Таблица 7 – Химический состав и модульные параметры образцов марганцевых руд и концентратов

№ п/п	Страна-производитель	Массовая доля, %			Относительное содержание, ед.	
		Mn	Fe	P	P/Mn	$(CaO+MgO)/SiO_2$
1	Грузия	47,20	1,300	0,207	0,00438	0,2069
2	Бразилия	47,60	6,500	0,0060	0,0013	0,2548
3	Австралия	47,00	6,250	0,032	0,0007	0,2703
4	Гана-I	30,00	1,201	0,070	0,0023	0,6925
5	Гана-II	39,70	4,962	0,140	0,0035	0,0269
6	Гана-III	30,50	0,734	0,110	0,0036	0,7145
7	Украина Концентрат: I сорта II сорта	 43,0 36,0	 1,509 1,494	 0,176 0,202	 0,0041 0,0056	 0,2890 0,2440

В то же время, наличие высококачественных руд позволяет зарубежным производителям выплавлять качественные марганцевые ферросплавы непосредственно из кусковых руд, тогда как переработка украинских марганцевых руд невозможна без дополнительных и затратных статей передела, в том числе обогащения бедной руды с получением из нее концентратов и их агломерации, при которой извлечение Mn и расход электроэнергии составляют, соответственно, 97 % и 150 кВт·ч/т.

Что касается исследуемых проб, необходимо особо остановиться на руде под номером 4 и 6, относящейся к карбонатным марганцевым рудам.

Трудность вовлечения карбонатной марганцевой руды в металлургический передел предопределяется высоким теплопотреблением карбонатного сырья около 240 кВт·ч/т материала на разложение карбонатов, , а также разрушением кусков руды с образованием мелочи (фракции менее 5 мм) 20–30% при высокоскоростном нагреве, что приводит к уменьшению газопроницаемости шихты [3].

Вместе с тем, карбонатное сырье имеет естественную основность 0,6–0,7, что частично исключает добавку в шихту известняка, а температура плавления карбонатных руд и концентратов примерно на 100–200^{o}C выше, чем окисных, что улучшает термодинамические и кинетические условия протекания процессов восстановления.

Исследования показали, что при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца с фосфором 0,35%, по принятой на ПАО «НЗФ» схеме с использованием шлака малофосфористого передельного (ШМП) бесфлюсовой плавки ферромарганца, расход электроэнергии составил 4054 кВт·ч/т, а извлечение марганца 82,2 % (с учетом отходов производства). Использование в шихте импортной руды, для получения аналогичного по качеству сплава не позволило достигнуть заметных преимуществ по извлечению марганца, а расход электроэнергии даже несколько увеличился. Вместе с тем, если учесть дополнительные расходы электроэнергии при агломерации (≈ 150 кВт·ч/т) и выплавке ШМП (850–900 кВт·ч/т), то суммарный сквозной расход электроэнергии превышает 5000 кВт·ч/т.

Еще более наглядно выглядит сравнение показателей выплавки силикомарганца с фосфором 0,15–0,25%. Так как для выплавки сплава такого качества может быть использовано сырье с модулемфосфора не выше 0,002, выплавку сплава осуществляли с использованием в шихте более 80 % малофосфористого шлака, и на высококачественной австралийской руде. Так, с понижением фосфора в сплаве с 0,25 до 0,15% (чему соответствует рост доли ШМП в шихте с 82 до 93%), извлечение марганца снижается с 72 до 60%, а удельный расход электроэнергии возрастает на 6–

7%. Применение австралийской руды позволяет заметно повысить извлечение марганца (≈ до 82%) и снизить расход электроэнергии на 200–250 кВт·ч/т.

Приведенные результаты показывают, что при использовании отечественного сырья для производства силикомарганца с фосфором не более 0,35%, количество малофосфористого шлака в шихте для достижения относительно приемлемых показателей не должно превышать 90–95 кг/т сплава. Увеличение доли ШМП при выплавке металла с фосфором 0,15–0,25% приводит к резкому снижению всех показателей процесса. В этом случае безусловное преимущество имеют высококачественные импортные руды с модулем фосфора не выше 0,002.

Выводы. Выполнен сопоставительный анализ химического, минералогического составов и физических характеристик импортных и отечественных марганцевых руд и концентратов, а также исследование закономерностей трансформации фазового состава в процессе восстановительно-тепловой обработки.

Подтверждено, что основной отличительной особенностью исследуемого марганцевого сырья зарубежных производителей является низкое значение модуля фосфора (P/Mn < 0,0035) и кремнезема (SiO_2/Mn от 0,5 и ниже), что позволяет достигать высоких технико-экономических показателей при производстве ферросплавов.

Анализом металлургической ценности отечественного и импортного сырья при выплавке сплавов установлено, что при производстве силикомарганца с различным содержанием фосфора возможно сочетание всех видов сырья, однако в связи с низкой температурой плавления шлака передельного марганцевого (ШПМ) доля его в шихте не должна превышать 40–45 % (при выплавке сплава с Р до 0,35 %). Для получения сплава с фосфором от 0,15 до 0,20 % более целесообразно использовать импортную руду с подшихтовкой ШМП.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ферросплавы Украины - 2000 / М.И.Гасик, О.Г.Ганцеровский, А.Н.Овчарук, И.П.Рогачев. –Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2001.–143 с.

2.Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник для вузов. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологи», 2005. – 448 с.

3.Кучер А.Г. Исследование физико-химических превращений в карбонатных марганцевых концентратах при их термической обработке. – В кн.: Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 1999. – С.48–54.

4. Кривенко В.В., Овчарук А.Н. Исследование влияния механического и теплового воздействия на марганцевые концентраты и агломераты в окислительных и восстановительных условиях // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2002. – № 2 – С. 21–23.

5. B. Sorensen, S. Gaal, M. Tangstad a.o. Properties of manganese ores and their change in the process of calcinations. Proceeding of The Twelfth International Ferroalloys Congress. Volume 2. 2010. Helsinki, Finland. V.P. 439 – 448.

6. Грищенко С.Г., Райченко Т.Ф., Москалева Н.М. О взаимосвязи химико-минералогического состава и восстановимости марганцеворудных материалов различных месторождений. Сообщение I. Особенности генезиса и состояния исходных марганцеворудных материалов // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. - №3. - С.13

УДК 669.046.446.48

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПОЛУЧЕНИЯ МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТА ВАРЬИРОВАНИЕМ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ИСХОДНОЙ ШИХТЕ

Мяновская Я.В., Пройдак Ю.С., Филлипов И.Ю. Турищев В.В.,
Национальная металлургическая академия Украины

Введение. Отличительной особенностью украинской ферросплавной промышленности является ориентация на выпуск, прежде всего марганцевых ферросплавов, что связано с наличием в Украине больших запасов марганцеворудного сырья. Марганец один из незаменимых металлов для раскисления и легирования стали. В связи с ростом выпуска стали в мире растёт естественно и потребление ферросплавов. Это обусловливает и более высокие темпы добычи марганцевой руды и выплавки марганцевых ферросплавов.

В Украине балансовые запасы марганцевых руд составляют около 2 млрд. т. Около 70% отечественных марганцевых руд относятся к карбонатным и окисно-карбонатным разновидностям и являются труднообогатимыми. Добываемая из недр сырая марганцевая руда вследствие высокого содержания компонентов пустой породы, представленной нерудными минералами (кварц, каолиновая глина) подвергается обогащению по различным технологическим схемам – гравитационной, флотационной, магнитной или их сочетаниям. Имеются сведения [3], что при обогащении марганцевых руд объем образующихся хвостов мокрой магнитной сепарации составляет до 6% от переработанной руды, а отходы флотации и дешламации – до 45% от переработанной руды.

Расширение производства марганца и его сплавов выдвигает задачу развития методов подготовки сырых материалов. Существующие способы обогащения марганцевых руд сопровождаются образованием больших количеств тонкодисперсных концентратов. Прямое использование этих концентратов при производстве ферросплавов сопровождается определенными трудностями технологического характера, что привело к развитию и использованию различных методов окускования – брикетирование, окатывание, агломерация.

Предлагаемые технические решения по вовлечению в металлургический передел ограничиваются небольшими объемами мелкодисперсных фракций отходов обогащения марганцевой руды, что не решает задачи полной их утилизации. Отсутствуют сведения о вовлечении в производство значительных количеств мелкодисперсных отходов обогащения марганцевых руд, что является актуальной задачей увеличения сквозного извлечения марганца и вовлечение в производство техногенных отходов, что решает, в конечном, счете экологическую проблему.

Наиболее известным освоенным промышленным способом окускования отечественного марганцеворудного сырья, получившим развитие в последнее десятилетие, является агломерация. Использование марганцевого агломерата в шихте электропечей изучалось многими авторами [4 - 7] и имеет экономическую целесообразность. Увеличение прочности агломерата является одним из важных его свойств, а кроме того, агломерат должен обладать рациональными величинами основности, восстановимости, температур размягчения. Такой набор его свойств определяет поведение агломерата в ферросплавной печи.

Одним из основных требований, предъявляемых к качеству марганцевых концентратов, является гранулометрический состав, крупность частиц находится в сильной зависимости от применяемого способа обогащения (табл.1).

Таблица 1 – Гранулометрический состав марганцевых концентратов различных способов обогащения

Фракция, мм	Концентрат			
	Пенной сепарации	Флотационный 1 сорта	Флотационный 2 сорта	Обратной флотации
1-0,5	17,86	-	-	-
0,5-0,6	61,45	-	-	-
0,2-0,074	19,53	51,15	50,0	69,76
-0,074	1,11	48,85	50,0	30,84

Рассеву подвергалась отобранная проба концентрата 2-го сорта Орджоникидзевского ГОКа. Концентрат имел зернистую кристаллическую структуру с определенной крупностью (табл. 2).

Таблица 2 – Результат гранулометрического анализа пробы зернистого концентрата 0-1 мм

Класс крупности, мм	-0,063	+0,063	+0,4	+1
Содержание фракции, %	1,9	67,1	26,7	3,9

Таким образом, основная часть исследованного концентрата 2-го сорта представлена мелкой фракцией 0-1мм, имеющей низкое содержание марганца. Минералогический состав характеризуется значительным содержанием кварца SiO_2, имеет зернистый характер. При этом марганцевые минералы представлены мелкими зернами псиломелана ($MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$), пиролюзита ($MnO_2$).

Анализ физико-химических свойств марганцевого концентрата 0-1мм ОГОКа показывает, что характерная для них зернисто-песчаная структура не обеспечивает достаточно хорошую комкуемость аглошихты, что не позволяет при проведении ее грануляции получить требуемый гранулометрический состав и прочностные показатели гранулируемого материала. Для увеличения доли использования марганцевого концентрата 0-1мм необходимо его предварительно окомковать. Совершенствование процесса окомкования возможно через состав шихты, добавкой в шихту вяжущих материалов.

Термодинамическое моделирование распределения компонентов между фазами при получении марганцевого агломерата. С целью определения оптимальных параметров процесса получения агломерата (температуры, количества восстановителя, состава газовой фазы) был выполнен термодинамический анализ системы Mn-P-Si-Fe-Ca-K-Na-H-C-O-N при использовании в качестве восстановителя углерода. Расчет равновесного состава указанной системы проводили в воздушной среде при давлении 0,1 МПа в температурном интервале 400 – 1400 К. Анализ полученных результатов показал, что при отсутствии восстановителя в газовой фазе присутствуют только кислород, азот и пары воды, а конденсированная фаза представлена марганецсодержащими соединениями: MnO_2, Mn_2O_3 и Mn_3O_4.

Дополнительный ввод углеродистого восстановителя изменяет равновесный состав как газовой, так и конденсированных фаз системы. Введение в шихту недостаточного, по сравнению со стехиометрическим, количества восстановителя приводит лишь к частичному восстановлению диоксида марганца с образованием Mn_2O_3. При дальнейшем увеличении количества добавляемого углерода в конденсированной фазе наряду с Mn_2O_3 появляется гаусманит (Mn_3O_4). Максимальное количество Mn_3O_4 образуется при добавлении 9% восстановителя. Дальнейшее повышение содержания углерода в шихте приводит к образованию MnO в

конденсированной фазе. Максимальная степень восстановления достигается при добавлении к оксидному марганцевому продукту восстановителя в количестве 12 – 15%.

При оптимальной концентрации восстановителя в шихте изучали влияние температуры на степень восстановления марганецсодержащих соединений. Термодинамические расчеты показали, что при низких температурах наряду с частично восстановленным Mn_3O_4 присутствует также оксид MnO. Равновесный состав марганецсодержащих продуктов резко изменяется при повышении температуры. При температуре 800 – 900К восстановительный процесс существенно активизируется. В конденсированной фазе при этом остается лишь незначительное количество Mn_3O_4, основная часть марганецсодержащих соединений представлена целевым продуктом MnO.

Представляет интерес оценка влияния ввода CaO на состав конденсированных равновесных фаз, поскольку ввод третьего компонента изменяет соотношение активностей компонентов. Расчет равновесия в гетерогенной системе $MnO-CaO-SiO_2$ проводили с использованием термодинамических баз данных “HSC Chemistry 5.1”. Термодинамическое моделирование показало образование следующих соединений стабильных при высоких температурах: MnO, $CaO·SiO_2$, $2MnO·SiO_2$, $3CaO·2SiO_2$, SiO_2, $MnO·SiO_2$, $3CaO·SiO_2$, CaO.

Для системы $MnO-CaO-SiO_2$ исследовали влияние температуры и основности на распределение фаз. Первоначальные расчеты сделаны в интервале температур 1100-1450ºС, результаты которого представлены на рис. 1 для основности 0,286 и содержании MnO 48%.

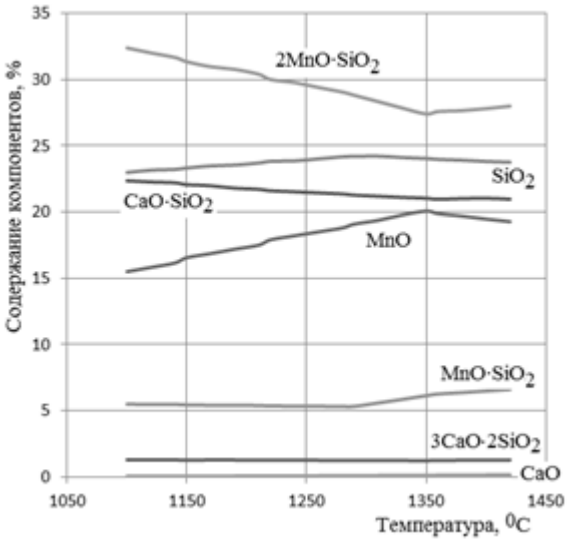


Рис. 1 – Влияние температуры на равновесный состав фаз, стабильных при высоких температурах в системе $MnO-CaO-SiO_2$ при содержании MnO 47,85% и основности 0,286.

С повышением температуры вплоть до температуры 1350 ^{0}С увеличивается количество свободного оксида MnO, поскольку вероятность связывания MnO в тефроит уменьшается. Однако за счет плавления $2MnO·SiO_2$ выше температуры 1350ºС количество свободного оксида марганца уменьшается. Дальнейшие расчеты были проведены при постоянной температуре (1350ºС) с целью более детального анализа влияния основности на равновесный состав фаз (рис. 2).

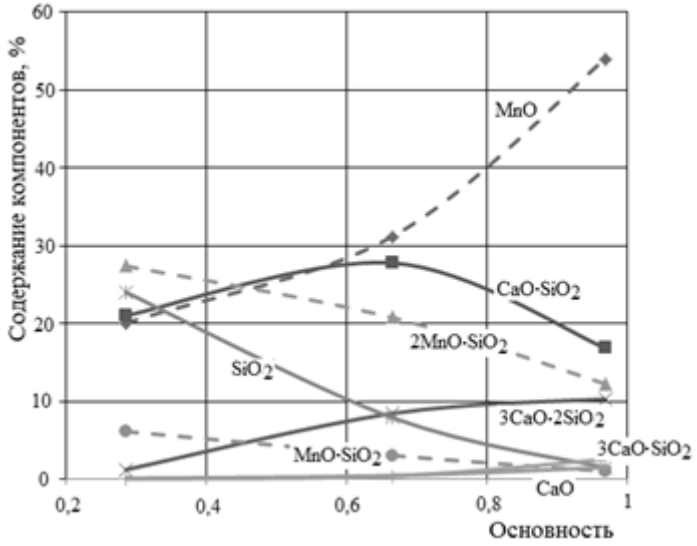


Рис. 2 – Изменение равновесного состава фаз в системе $MnO-CaO-SiO_2$ в зависимости от основности шлака при температуре 1350ºС и содержании MnO 48%.

Увеличение основности при постоянном количестве оксида марганца в тройной системе $MnO-CaO-SiO_2$ приводит к снижению количества соединений, содержащих MnO, в частности $2MnO·SiO_2$ и $MnO·SiO_2$, и приводит к увеличению свободного оксида MnO, что должно облегчать восстановление марганца. Увеличение основности приводит к исключению свободного оксида SiO_2, который переходит в соединения с CaO, такие как $CaO·SiO_2$, $3CaO·2SiO_2$, а после основности 0,6 появляются заметные количества оксида $3CaO·SiO_2$. На кривой изменения равновесного состава фазы $CaO·SiO_2$ наблюдаемся максимум при основности 0,6-0,7, дальнейшее увеличение основности приводит к снижению содержания $CaO·SiO_2$, что в свою очередь увеличивает содержание свободного оксида MnO.

Таким образом, предварительные термодинамические расчеты показывают, что повышение количества свободного оксида марганца в рассматриваемой системе связано с определенным значением основности, достижение которого обеспечивает преимущественное связывание кремнезема в соединение $3CaO·2SiO_2$.

Наиболее распространенным связующим при производстве окатышей является бентонит. Главными его свойствами является разбухание, дисперсность, связность, способность обмена ионов, способность выделять при нагреве влагу, что предотвращает растрескивание окатышей при быстром нагреве. К распространенным неорганическим связующим следует отнести гашеную известь, жидкое стекло, глиноземистый и портландский цементы. К распространенным органическим связующим относят каменноугольные и нефтяные смолы, меласса, отходы гидролизной и целлюлозной промышленности и т.п. Добавка связующего приводит к улучшению комкуемости, упрочнению гранул во влажном и высушенном состоянии. Следует отметить, что использование неорганических связующих (бентонит, известь и т.д.) наряду с положительным влиянием на перечисленные показатели процесса окомкования, оказывают отрицательное влияние на качество агломерата, в первую очередь при вводе связующих снижается содержание полезных компонентов в агломерате, т.е. неизбежен процесс разубоживания.

Гумат обладает более высокими вяжущими свойствами по сравнению с бентонитом за счет более высокого отрицательного потенциала, обеспечивающего прочную связь гумата с зерном руды. Кроме этого, в отличие от бентонита, гумат частично растворим в воде, что очень важно для обеспечения равномерного распределения связующего в объеме окатыша. При этом не требуется перерасход связующего, как например, происходит при использовании бентонита. Ввод гуматов в

шихту для производства окатышей осуществляют по традиционной схеме на стадии подготовки флюсующей смеси. Процесс измельчения гумата совместно с известняком и (или) с бентонитом в отапливаемой шаровой мельнице не оказывает влияние на качество связующего.

Нами предложено, с точки зрения своей многофункциальности, использовать реагент - торфгидроксидный. Введение этого материала, для которого характерно минимальное содержание вредных примесей, в качестве одного из компонентов аглошихты, позволяет заменить часть коксика, использовав при этом энергетический потенциал торфа (углерода и горючих газов) и повысить металлургическую ценность агломерата.

В лабораторных условиях НМетАУ проведены спекания с использованием мелкозернистого марганцевого концентрата. В качестве связующих, для определения их влияния на прочность сырых окатышей, и выбора наиболее оптимального, нами выбраны материалы: бентонит, каолин, жидкое стекло натриевое, гипс природный, крахмал кукурузный. На тарельчатом лабораторном грануляторе проведено окомкование исходной аглошихты следующего состава: концентрат (-1мм) – 1400 г; возврат (5-10 мм) – 400 г; марганцевая руда (0-10 мм) – 350 г; топливо (коксик + антрацит) – 250 г. При использовании выбранных связующих, их количества, вводимые сверх 100% шихты без учета воды составляли около 8%. При проведении ряда опытных спеканий использовали торфгидрооксидный, взамен части коксика.

В качестве исходного (сравнительного) варианта аглошихты был выбран следующий: марганцевый концентрат (-1мм) – 1400г (55,3%); возврат (5-10мм) – 400г (~15%); марганцевая руда (0-10мм) – 350г (~ 14%); топливо (коксик+ антрацит) – 250г (~ 10%); постель из спеченного агломерата – 130г (~ 5,3%). Итого 2530 г (100%). Перед окомкованием предварительно перемешанной аглошихты вводили сверх 100% шихты 100г воды. При приготовлении аглошихт опытных составов связующие вводили поочередно.

При изучении влияния на прочность сырых окатышей выбранных видов связующих при постоянном соотношении коксик/торф (1,6:1,0) установлено, что наиболее крупные частицы исходной шихты (кусочки марганцевой руды +10 мм) при грануляции являлись наиболее вероятными центрами их окатывания другими более дисперсными компонентами исходной шихты. Это привело к значительному разбросу окомкованного материала по фракционному составу с преобладанием мелкой фракции, что могло бы привести к уменьшению порозности слоя спекаемой шихты и снижению показателей процесса агломерации. Поэтому в дальнейшем для улучшения условий накатывания исходных компонентов и более равномерного их распределения в окатышах (коксика, торфа, тонкодисперсного концентрата и связующего) использовали фракцию (+8 мм).

Наиболее прочными оказались окатыши с добавками торфа гидроксидного. Установлено, что показатель прочности окатышей в зависимости от вида связующего убывал в следующей последовательности: торф – 84%, жидкое стекло – 82%, бентонит – 56%, каолин – 11%. Наименьшая прочность окатышей соответствовала шихте с крахмалом (около 7%).

При проведении опытных спеканий агломерата с использованием отсева обогащения марганцевой руды (-1мм) и марганцевой руды (0-10) при их соотношении 4:1, при введении в аглошихту торфа гидрооксидного и смеси (коксик + антрацит) в соотношении (1:1,55) получены следующие результаты (таблица 3, 4).

Для варианта с использованием торфа гидрооксидного, установлено образование двух зон спекания. Опережающее развитие (продвижение) первой зоны спекания, очевидно, обусловлено более высокой реакционной способностью пироуглерода, образующегося в процессе тепловой деструкции торфа активированного при данном соотношении видов топлива и их фракционного состава. Подобный эффект впервые был обнаружен авторами работы [8], который, по их мнению вызван увеличением расхода углерода, приводящим при общем снижении вертикальной

скорости спекания к более быстрому перемещению зоны высоких температур и ее отрыву от зоны горения топлива. Нами установлено, что вторая зона спекания, образующаяся при горении углерода кокса одновременно с первой, отстает от нее в своем скоростном развитии.

Таблица 3 – Влияние связующего на гранулометрический состав концентрата после окомкования

Материал	Вид связующего	Кол-во связующего	Содержание фракций, %					Степень окомкования
			-0,4 мм	0,4-1,6 мм	1,6-5 мм	5-10 мм	+10 мм	
Концентрат 2 с	вода	7,0	8,0	66,0	20,0	5,0	1,0	162
Концентрат 2 с	реагент торфогдироксидный	6,0	1,0	3,0	80,0	12,0	4,0	288
Концентрат 2 с	реагент торфогдироксидный	3,0	1,9	25,8	61,7	8,0	2,6	211

Экспериментально установлено, что в более скоростной по своему развитию максимально достигаемые температуры на 50 ÷ 60ºС ниже, чем в отстающей более высокотемпературной зоне. Это приводит к образованию между ними «буферной» достаточно высокотемпературной зоны подогрева шихты, располагающейся ниже зоны горения основной массы углерода кокса. Это приводит к изменению механизма физико-химических превращений, существенно отличающегося от процессов характерных для спекания при введении в аглошихту только одного вида топлива – коксика.

Таблица 4 – Влияние предварительного окомкования на показатели процесса спекания агломерационной шихты

Параметры	№ шихт				
	С изменением по Mn			Без изм. по Mn	
	25	26	31	27	28
Состав шихты, %					
Концентрат II с 0-1 мм	80	80	80	50	50
1 сорт	13	13	13	32	32
карбонат	-	-	-	13	13
2 сорт	-	-	-	-	-
Флюс. Доломит	7	7	7	7	7
Топливо	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Возврат	20	20	20	20	20
Связующее	оком.3%	оком.6%	оком.6%	оком.6%	оком.3%
Масса шихты, гр.	1775	1800	1645	1905	1885
Количество воды, гр.	70	70	140	140	70
Усадка, мм	80	70	65	45	55
Разряжение при зажигании, мм.вод.ст.	750	750	750	750	750
Разряжение при спеке, мм.вод.ст.	1000	1000	1000	1000	1150
Время зажигания, мин.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Макс. температура отход.газов, °С	315	210	240	320	280
Время спекания, мин.	13-10	13-45	13-10	11-30	11-30
Масса спека, гр.	1150	1135	1335	1260	1210
Выход годного, %	91,3	88,1	85,8	86,1	90,1
Прочность на удар +5мм, %	90,0	93,0	94,0	92,0	90,5
Удельная производительность, т/м^2 час	0,566	0,516	0,625	0,662	0,668

При использовании такой доли торфа в общем количестве топлива механизм спекания обусловлен превращениями в двух характерных и «буферной» зонах. Установлено, что каждый элементарный слой шихты при его спекании подвергается последовательной тепловой обработке вначале в более низкотемпературной зоне, нагревающей его до температуры размягчения, и в дальнейшем (с незначительным отставанием, обусловленным, в основном, различной реакционной способностью восстановителей) в более высокотемпературной зоне. С учетом расширения общей зоны спекания оксидного материала, для которого характерны достаточно высокие температуры размягчения (~ 1200ºС), образуется достаточное количество жидкой оксидной фазы, которая за более длительное время своего существования полнее обтекает кусочки нерасплавившейся шихты. В последующем, после интенсивного охлаждения потоком просасываемого воздуха, это приведет к увеличению прочности спека. Установленное повышение пористости агломерата на 5÷7%, очевидно, объясняется выделением пирогазов, образующихся при тепловой деструкции торфа, горение которых ускоряется благодаря наличию в составе торфа собственного кислорода.

Можно предположить, что изменением соотношения торф/коксик, можно регулировать протяженность буферной зоны, увеличивая или уменьшая опережение первой зоны, где происходит размягчения шихты. При определенной, минимальной доле торфа следует ожидать наложение двух зон. В этом случае спекание будет происходить в одной общей термической зоне. Этот эффект, вероятно, может быть достигнут и при уменьшении фракционного состава коксика (до пределов, не снижающих прочность сырых гранул и доставку кислорода к «закомкованному» углероду), что приведет к выравниванию реакционной способности обеих видов топлива. Следует отметить, что образование двух зон, позволит более эффективно провести удаление серы. В опережающей зоне, где достигаются меньшие температуры (сгораниепирогазов и только части углерода коксика создает более окислительную атмосферу), создаются более благоприятные, с точки зрения термодинамики, условия для удаления сульфидной серы, а в другой с более высокими температурами – для перевода в газовую фазу сульфатной серы (особенно из $BaSO_4$).

Таким образом, положительная роль буферной зоны, где создаются достаточно высокие температуры, сводится к расширению временного интервала термической обработки шихты, что в итоге приводит к увеличению прочности агломерата.

Результаты исследования прочности опытных спеков подтверждают положительное влияние замены коксика частью торфа гидрооксидного при совместном вводе в исходную шихту перед ее окомкованием тонкодисперсных марганцевых концентратов и связующего компонента. Повышение показателей процесса и металлургической ценности агломерата обусловлено изменением механизма спекания, которое связано с различной реакционной способностью углерода коксика и топливных составляющих тепловой деструкции торфа, приводящего к расширению зоны высокотемпературного спекания и к образованию оптимального количества жидкой оксидной фазы, участвующей в создании достаточно прочного спека.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Марганец. Гасик М.И. – М.:Металлургия. – 1992. - 608 с.

2. Развитие производства марганцевых ферросплавов в электропечах. /Сафонов Б.М., Мураховский В.В. //Сталь. - 1983. - №5. –С. 5-7.

3. Исследование газодинамики содержимого ванны электропечи РПЗ-48, выплавляющей силикомарганец. /Нежурин В.И., Карманов Э.С., Кучер И.Г.//Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. Тезисы докл. республ. Научно-технической конференции. - Днепропетровск: 1989. - 30-31 с.

4. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. / Гасик М.И., Лякишев Н.П. // СП Интермет Инжиниринг, 1999. - 764 с.

5. Получение офлюсованного марганцевого агломерата и выплавка высокоуглеродистого ферромарганца /Гасик М.Н., Зубанов В.Т., Щербицкий Б.В. и др. // Сталь. - 1982. - №9. – С. 51-53.

6. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. - М.: Металлургия, 1977. -156 с.

7. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах. - Тверь,1997. - 156 с.

8. Ф.М. Базанов, Е.Ф. Вегман, С.К. Гупта. Агломерация индийской руды Ражхара. // Изв. ВУЗов. ЧМ. - 1965. - № 5. – С. 17 – 20.

УДК 669.168

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПЛАВКИ ФМн78Б И ШМП-78 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНТРАЦИТА В ПЕЧИ РКО-7,0 С ТРАНСФОРМАТОРОМ С РАСЩЕПЛЁННОЙ ВТОРИЧНОЙ ОБМОТКОЙ

Сезоненко О.Н., Балашов С.М., Корниенко С.Н. (ОАО «ЗФЗ»)
Поляков О.И. /к.т.н./, Гасик М.И. /д.т.н./, Цыбуля Е.И. /к.т.н./
Национальная металлургическая академия Украины

В ретроспективе трёхстадийная технология производства металлического марганца включала [1] выплавку передельного малофосфористого шлака селективным восстановлением железа и фосфора из марганцеворудного сырья периодическим процессом; получение передельного низкоуглеродистого высококремнистого силикомарганца непрерывным углеродотермическим процессом; производство собственно металлического марганца силикотермическим процессом. В двух последних стадиях малофосфористый передельный шлак первой стадии использовался в качестве марганцевого сырья. Слабым звеном существовавшей технологии являлась стадия выплавки малофосфористого шлака, поскольку образующийся попутный металл (45-55 % Mn, до 3-4 % P, ~0,5 % Si, 2,8-3,0 % C, остальное - Fe) не имел сколько-нибудь широкого применения (за исключением незначительных количеств, идущих на производство так называемых автоматных сталей с повышенным содержанием фосфора) и не считался целевым сплавом. Марганец, перешедший в попутный металл, относили в статью «потери», что существенно снижало такой важнейший показатель технологии, как «полезное использование марганца». Радикальным решением проблемы в ныне действующей технологической схеме производства металлического марганца стала разработка технологии выплавки высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78Б бесфлюсовым процессом с получением двух целевых продуктов - собственно ферромарганца (не более 0,7 % P в зависимости от качества марганцевого сырья) и передельного низкофосфористого высокомарганцевого шлака ШМП-78 (36-38 % Mn, ~20 % SiO_2 и не более 0,012 % P). Это потребовало, помимо освоения технологии получения ФМн78Б и ШМП-78 в одну стадию, и отработки технологий выплавки передельного силикомарганца и металлического марганца на передельном шлаке ШМП-78 [2, 3], реконструкции электропечей, поскольку получение ФМн78Б и ШМП-78 ведётся непрерывным углеродовосстановительным процессом с погруженными в шихту электродами. Это вынуждает переходить на электрический режим их работы, характеризующийся относительно низким электрическим напряжением при высокой силе тока. Наряду с этим, общая программа реконструкции производства металлического марганца включала повышение мощности печных трансформаторов до 7,0 МВА.

Геометрические параметры реконструированных электропечей представлены в табл. 1. Печи выплавки ФМн78Б и ШМП-78 оборудованы самообжигающимися

электродами Ø500-600 мм, печи выплавки металлического марганца Мн965 - графитированными Ø400 мм, с сохранением механизма перемещения электрода (консольного типа на всех печах) и конструкции электрододержателя.

Главным отличием этих двух типов печей является их электрический режим работы, обусловленный технологическими требованиями и способом производства. Печи металлического марганца эксплуатируются в режиме с открыто горящими дугами, что обусловливает высокие значения электрического сопротивления печного контура и, как следствие, работу на относительно высоких напряжениях (210-320 В) вторичной обмотки печного трансформатора. Помимо этого, необходимо обеспечить работу печи на длинных дугах с целью предотвращения науглероживания металла от электродов. Печи, предназначенные для выплавки ФМн78Б и ШМП-78, напротив, работают с погруженными в шихту электродами, что в сочетании с низкими значениями удельного электрического сопротивления заполняющих ванну материалов вынуждает выбирать электрический режим, характеризующийся низкими значениями электрического напряжения (100-150 В) и, соответственно, высокими токами (до 30-40 кА).

Таблица 1 – Геометрические параметры электропечей РКО-7,0 для выплавки ФМн78Б, ШМП-78 в одну технологическую стадию (п. 21, 23-25, 28) и металлического марганца (п. 22, 26, 27)

Параметры печи, мм	№ печи							
	21	22	23	24	25	26	27	28
Диаметр ванны внутренний								
- по верху	4800	4800	4800	4800	4500	4500	4500	4800
- по низу	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200
Диаметр ванны наружный								
- по верху	5300	5300	5300	5300	5000	5000	5000	5300
- по низу	5300	5300	5300	5300	5000	5000	5000	5300
Глубина ванны	1500	1000	1500	1500	1500	1000	1000	1500
Диаметр электродов								
- графитированных		400				400	400	
- само-обжигающихся	600		600	600	500			500
Диаметр распада электродов	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250

Удовлетворить такие достаточно противоречивые требования удалось путём создания оригинального типа электропечного трансформатора с расщепленными вторичными обмотками (табл. 2). По существу, трансформаторы шведской фирмы *ABB National Transformer* имеют в каждой фазе по две вторичных обмотки, которые могут быть соединены либо параллельно (схема «звезда - двойной треугольник») либо последовательно (схема «звезда - треугольник»). Пересоединение вторичных обмоток печного трансформатора осуществляется перемычками вне трансформаторного агрегата. Схема подключения трансформатора к электропечи и способ переключения обмоток приведены на рис. 1.

В зависимости от вида выплавляемого сплава и, соответственно, требований к электрическому режиму работы электропечи перемычки схемы рис. 1, находясь в положении 1, что соответствует последовательному включению ($a_1x_1a_2x_2$, $b_1y_1b_2y_2$, $c_1z_1c_2z_2$) расщеплённых обмоток, обеспечивает на выходе напряжения холостого хода от 206,2 до 322,6 В при силе тока, обтекающего обмотки, от 11315 до 7234 А в зависимости от положения переключателя ступеней напряжения (выплавка металлического марганца); положение 2 перемычек по схеме рис. 1 соответствует параллельному включению ($a_1a_2x_1x_2$, $b_1b_2y_1y_2$, $c_1c_2z_1z_2$) расщеплённых обмоток,

напряжениям холостого хода 103,1-161,3 В и току 22630-14468 А (выплавка ФМн78Б и ШМП-78 в одну технологическую стадию).

Таблица 2 – Электрические характеристики трансформаторов ABB National Transformer 7000 кВ·А при различных схемах включения расщеплённых вторичных обмоток

Ступень ПСН	Сторона ВН		Сторона НН			Мощность
	$U_п$, В	$I_п$, А	$U_л$, В	$I_л$, А	$I_ф$, А	
звезда - двойной треугольник (Y-ΔΔ)						
1	10 000	404,2	103,1	39200	22630	7000
2	10 000	404,2	117,8	34300	19807	7000
3	10 000	404,2	132,4	30520	17620	7000
4	10 000	404,2	146,5	27580	15924	7000
5	10 000	404,2	161,3	25060	14468	7000
звезда - треугольник (Y-Δ)						
1	10 000	404,2	206,2	19600	11315	7000
2	10 000	404,2	235,6	17150	9902	7000
3	10 000	404,2	264,8	15260	8810	7000
4	10 000	404,2	293,0	13790	7962	7000
5	10 000	404,2	322,6	12530	7234	7000

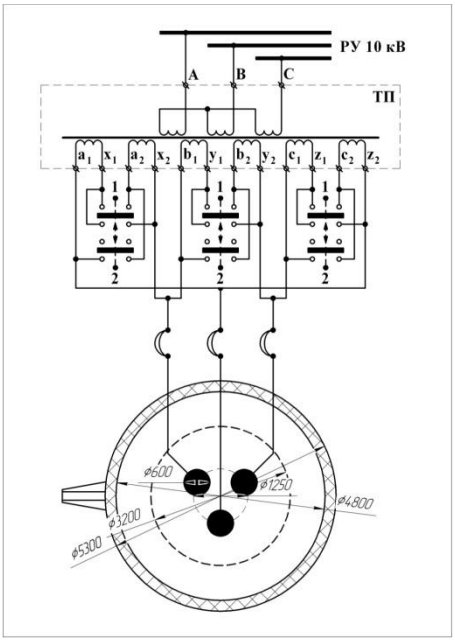


Рис. 1 – Принципиальная электрическая схема подключения трансформаторов ABB National Iransformer 7000 кВ·А к электропечам РКО-7,0 для выплавки ФМн78Б, ШМП-78 в одну технологическую стадию (перемычки в положении 2) и металлического марганца (перемычки в положении 1).

Выбор рабочей точки (электрического режима работы) осуществляется посредством расчёта и анализа электрических характеристик электропечной установки, построенных для эквивалентной схемы замещения и, как правило, в предположении симметричной нагрузки фаз [4]. Схема замещения одной фазы электропечи в рассматриваемом случае производства ФМн78Б и ШМП-78 может быть представлена последовательно соединёнными активным ($r_{кс}$) и реактивным ($x_{кс}$) сопротивлениями короткой сети и активного сопротивления ванны ($R_в$). При определении $r_{кс}$ и $x_{кс}$ в «короткую сеть» включены соответствующие, приведенные ко вторичной обмотке, электрические сопротивления печного трансформатора и токоограничивающего реактора, вторичный токоподвод и «незашихтованная» часть электрода (т.е. ту часть

электрода, с которой нет стекания тока в заполняющие ванну материалы). Оценки, выполненные на основании практических данных, дают $r_{кс}$ = 0,173 мОм; $x_{кс}$ = 1,065 мОм. Эквивалентное электрическое сопротивление ванны, ток в которой растекается как по схеме «треугольник» (от электрода одной фазы на электроды соседних фаз), так и по схеме «звезда» (от электродов на общую точку - металл, электрическое сопротивление которого много меньше сопротивления слабоэлектропроводных шихты, шлака и полупродуктов плавки), приведено к схеме «звезда без нулевого провода».

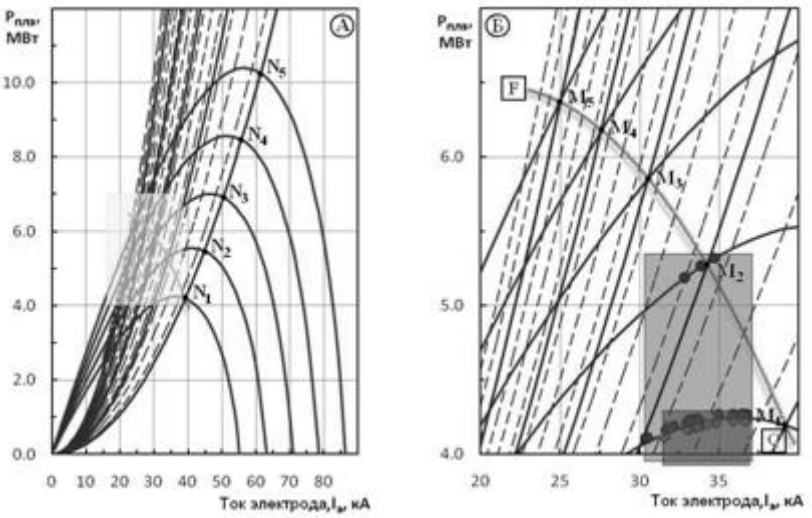


Рис. 2 – Электрические характеристики электропечи РКО-7,0 при выплавке ФМн78Б, ШМП-78 в одну технологическую стадию в функции силы тока в электроде ($I_э$): на рисунке справа представлена выделенная серым область электрических характеристик в большем масштабе; $P_{плз}$ - полезная электрическая мощность; точки - практические данные (квадратные - при работе на коксе, круглые - с заменой 30% кокса антрацитом), прямоугольники различных площадей показывают рабочие области изменения $I_э$, $P_{плз}$ (левая часть рисунка) для этих технологий (пояснения к кривым - по тексту).

Электрические характеристики электропечи РКО-7,0 при выплавке ФМн78Б, ШМП-78 в одну технологическую стадию в функции силы тока в электроде ($I_э$) представлены на рис. 2. Семейство красных (жирные) кривых с экстремумами - зависимости полезной электрической мощности ($P_{плз}$)

$$P_{плз} = 3I_э\sqrt{\frac{1}{3}U_л^2 - I_э^2 x_{кс}^2} - I_э r_{кс} \qquad (1)$$

рассеиваемой в ванне электропечи и идущей на нагрев содержимого ванны, компенсацию тепла эндотермических реакций и тепловых потерь, от силы тока в электроде ($I_э$) по ступеням напряжения (с первой по пятую (табл. 2), следующих снизу вверх). Здесь же представлены соответствующие токам электрода кривые электрического сопротивления ванны (семейство штриховых линий) от 4 до 1 мОм с шагом 0,2 мОм (слева направо). Сплошные (жирные) кривые - наименьшие сопротивления ванны, определённые по допустимому току электрода на каждой ступени напряжения печного трансформатора (слева направо по ступеням напряжения: 3,4 мОм - на пятой; 2,7 мОм - четвёртой; 2,1 мОм - третьей; 1,5 мОм - второй; 0,9 мОм - первой). Кривая, проведенная по точкам пересечения кривых наименьшего допустимого сопротивления ванны с соответствующими кривыми полезной мощности, ограничивает сверху полезную мощность электропечи по току (или, что то же самое, как будет показано ниже, сопротивлению ванны) на заданной ступени напряжения. Рабочую точку электрического режима электропечной установки следует выбирать таким образом, чтобы она размещалась как можно ближе к этой ограничивающей кривой, но при этом ток электрода не превышал бы уровня, допустимого по нагреву

проводников обмоток трансформатора.

В правой части рис. 2 приведен увеличенный фрагмент (выделено серым прямоугольником в левой части рис. 2) электрических характеристик в функции силы тока электрода. Точки - фактические данные работы электропечи (рис. 3), приведенные к полезной электрической мощности. Зафиксированные показатели свидетельствуют, что при выплавке ФМн78Б, ШМП-78 с использованием в качестве восстановителя коксика-орешка $P_{плз}$ изменяется в среднем в пределах от 4245 до 4140 кВт при $I_э$ от 36660 до 31590 А, если нет ограничений по тарифу и пику нагрузки питающей сети. Введение в состав шихты антрацита (до 30 % от потребного по технологии восстановителя) благоприятно сказывается на электрическом режиме электропечи: в отсутствие ограничений по тарифу и пику нагрузки питающей сети отмечается рост $P_{плз}$ до 5180-5320 кВт при $1_э$, достигающем 34740-32800 А. Соответствующие диапазоны изменения электрических параметров выделены (рис. 2, справа) прямоугольными областями.

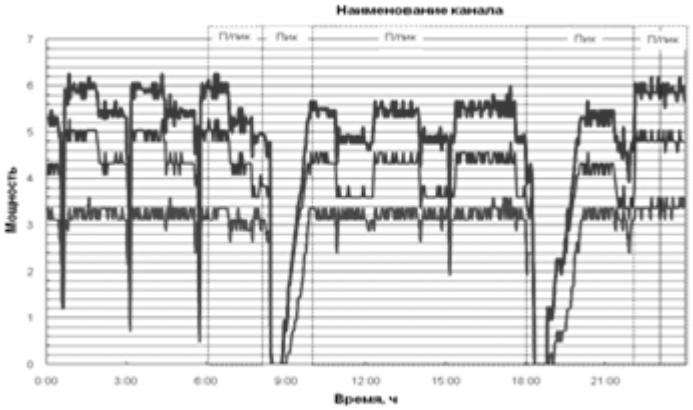


Рис. 3. Типичный суточный график электрической нагрузки электропечи РКО-7,0 при выплавке ФМн78Б и ШМП-78 в одну технологическую стадию с заменой 30 % кокса в шихте антрацитом. Верх – полная мощность, МВ·А; середина – активная мощность МВт; низ – реактивная мощность, $МВ·А_Р$.

Таким образом, при выплавке ферромарганца ФМн78Б и передельного малофосфористого шлака ШМП-78 в одну технологическую стадию непрерывным углеродовосстановительным процессом введение в состав шихты антрацита (в количестве до 30-35 % всего восстановителя), имеющего гораздо более высокое электрическое сопротивление по сравнению с коксиком-орешком, позволяет стабилизировать электрический режим плавки при полезных мощностях на 22-24 % выше, чем при плавке только на коксике-орешке, обеспечить рост производительности электропечей и снизить удельный расход электроэнергии.

Печные трансформаторы шведской фирмы *ABB National Transformer,* имеющие расщеплённые вторичные обмотки, позволяющие переключать их со схемы «звезда-двойной треугольник» (низкие напряжения, высокие токи) на схему «звезда-треугольник» (высокие напряжения, низкие токи) перемычками вне трансформаторного агрегата обеспечивают ведение процессов как с погруженными в шихту электродами, так и на отрытых длинных дугах в соответствии с требованиями технологии и электрического режима.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И. Марганец / М.И. Гасик - М.: Металлургия, 1990. - 704 с.

2. Сезоненко О.Н. Разработка и исследование технологии выплавки ферромарганца ФМн78Б и передельного марганцевого шлака с использование антрацита / О.Н. Сезоненко, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2007. - № 4. - С. 29-32.

3. Совершенствование технологии процессов трёхстадийного производства

металлического марганца силикотермическим способом / М.И. Гасик, П.А. Кравченко, О.Н. Сезоненко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2008. - № 2. - С. 21-26.

4. Гаврилов В.А. Оптимизация электрических режимов работы ферросплавных печей / В.А. Гаврилов, И.И. Поляков, О.И. Поляков. - М.: Металлургия, 1996. - 176 с.

УДК 669.168

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДПОСЫЛОК И ОСВОЕНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАБИЛЬНОВЫСОКОГО КАЧЕСТВА ФЕРРОМОЛИБДЕНА МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ НА ПАО «ДНЕПРОСПЕЦСТАЛЬ»

Корниевский В.Н., Панченко А.И. /к.т.н./, Логозинский И.Н. /к.т.н./, Сальников А.С. /к.т.н./, Гасик М.И./д.т.н./, Шибеко П.А., Будник И.Л., Яковицкий А.В.
ПАО «Днепроспецсталь», кафедра электрометаллургии НМетАУ

Запорожский завод ПАО «Днепроспецсталь» является одним из крупнейших электросталеплавильных предприятий в Европе по производству легированной и высоколегированной стали широкого сортамента и различного функционального назначения. В общем объёме выплавляемой стали значительная доля составляет коррозионностойкие, подшипниковые, конструкционные, инструментальные стали, а также жаростойкие, жаропрочные стали и сплавы, специальные стали и сплавы (табл. 1).

Таблица 1 – Марки и химический состав электростали по Европейским нормам (DIN EN) и межгосударственным стандартам и ГОСТ, выплавляемых на заводе ПАО «Днепроспецсталь» с содержанием молибдена.

Обозначение стандарта DIN EN	Класс стали	Марка стали по ГОСТ	Содержание элементов, % масс.								
			в пределах			не более					
			Cr	Mo	Ni	C	Si	Mn	P	S	N
DIN EN 10088-3	аустенитный	07Х17Н12М2	16,5 18,5	2,00 13,00	10,00 13,00	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	≤ 0,11
DIN EN 10088-3	аустенитный	05Х17Н13М3	16,5 18,5	2,50 3,00	10,50 13,00	≤ 0,050	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	≤ 0,11
DIN EN 10088-3	мартенситный	39Х17М	15,5 17,5	0,80 1,30	-	0,33 0,45	≤ 1,00	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,030	-
DIN EN 10088-3 DIN EN 10272	мартенситный	05Х13Н4М	12,0 14,0	0,30 0,70	3,50 4,50	≤ 0,05	≤ 0,70	≤ 1,50	≤ 0,040	≤ 0,015	≤ 0,20
DIN EN 10088-3	ферритный	08Х17М	16,0 18,0	0,90 1,40	-	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,030	-

Наряду с приведёнными в табл. 1 сталями, ферромолибден широко применяется при выплавке коррозионностойких хромоникелевых сталей с азотом (15Х16Н2МВФБА), легированных рессорно-пружинных конструкционных сталей (12ХНМДФ, 30ХНМФА, 40ХГНМ), инструментальных (11Х4В2МФ3С2, Р12Ф5М, Р12Ф2К8М3), жаростойких, жаропрочных и др.

Производство средне- и особенно высоколегированных сталей и сплавов на железной основе сопровождается потреблением большого количества практически всех видов ферросплавов [1], в том числе наиболее дорогих и дефицитных как ферромолибден, феррровольфрам, ферониобий и др. Отечественными ферросплавными

заводами ферросплавы, так называемой малой группы, не производятся, а выплавка большинства групп электросталей производится с использованием импортных ферросплавов.

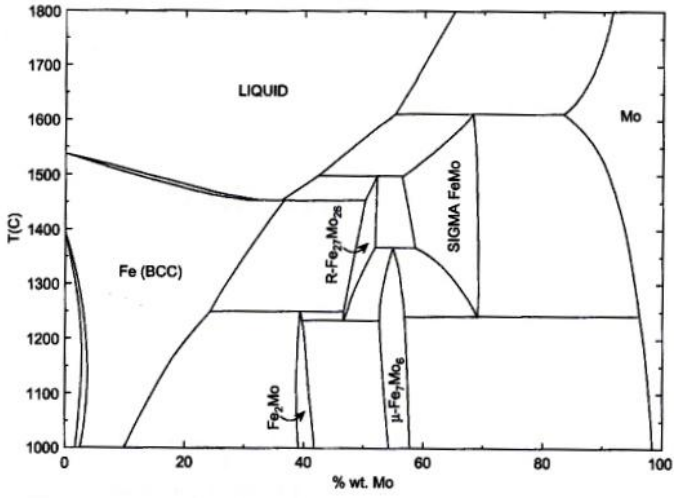
Следует особо отметить, что импортируемые ферросплавы не всегда характеризуются стабильным химическим составом ведущих и примесных элементов, а также гранулометрическим составом [2]. Вместе с тем в последние десятилетия существенно повысились требования к качеству выплавляемой стали (заготовкам, сортовому прокату, поковкам), в том числе и по суженым пределам ведущих элементов и допустимых содержаний примесей цветных металлов. Не постоянство этих характеристик ферросплавов различных поставщиков создаёт известные трудности выполнения соответствующих контрактных поставок. Существенные повышения цен на феррромолибден, как и другие ферросплавы, явилось ещё одним из факторов, которые обусловили технологическую и экономическую обоснованность целесообразности организации производства феррромолибдена непосредственно на индустриальной площадке электросталеплавильного завода ПАО «Днепроспецсталь».

В начале 2011 года было принято решение о строительстве цеха на заводе ПАО «Днепроспецсталь» по производству феррромолибдена из окисного молибденового концентрата по внепечной силикоалюминотермической технологии. Строительство цеха и успешное освоение технологии феррромолибдена позволило предприятию самостоятельно обеспечить производство высококачественного и более дешевого стандартного феррромолибдена, при этом существенно расширить виды и сортамент выпускаемой металлургической продукции, а также организована реализация получаемого феррромолибдена.

Теоретические предпосылки выбора химсостава феррромолибдена и технологии его выплавки. В соответствии с действующим стандартом ГОСТ 4759-89 феррромолибден производится шести марок с содержание в сплаве высшей марки ФМо60 не менее 60 % Мо и низкой марки ФМо50 не менее 50 %. Примесных элементов в феррромолибдене ФМо60 (W, Si, C, P, S, Cu, As, Sn, Sb, Pb, Zn, Bi) должно составлять не более десятых и сотых долей процентов. Температура плавления, фазовый состав феррромолибдена в первом приближении можно анализировать исходя из бинарной системы Fe-Mo.

Молибден относится к 4d-переходным металлам Периодической системы Д.И. Менделеева, имеет $4d^5 5s^1$ электронную конфигурацию и объёмноцентрированную кристаллическую решётку ОЦК ($\alpha = 0{,}314$ нм). Температура плавления равна 2622 ^{o}C, а кипения 4840 ^{o}C, плотность составляет 10,23 г/см^2.

Диаграмма равновесного состояния системы железо-молибден (компьютерное моделирование) представлена на рис. 1 [3].



Содержание Мо, % масс.

Рис. 1 – Диаграмма равновесного состояния системы Fe-Mo [3].

Как следует из данных рис. 1, по мере повышения содержания молибдена в сплаве первоначально образуется твёрдый раствор молибдена в железе Fe(BCC), затем ряд интерметаллидов Fe_2Mo, R-$Fe_{27}Mo_{26}$, μ-Fe_7Mo_6 и сигма-фаза эквиатомного состава FeMo. При содержании молибдена в сплавах в интервале 50-60 % масс., соответствующего в ферромолибдене марок ФМо50-ФМо60, микроструктура в равновесном состоянии представлена интерметаллидом (μ-Fe_7Mo_6). Температура ликвидус сплавов по мере дальнейшего увеличения содержания молибдена от 50 до 60 % масс. по результатам ретроспективных комплексных инструментальных исследований [4], составляет от 1550 до 1600 °С (рис.2), что ниже температуры плавления сплавов такого состава по данным компьютерного моделирования.

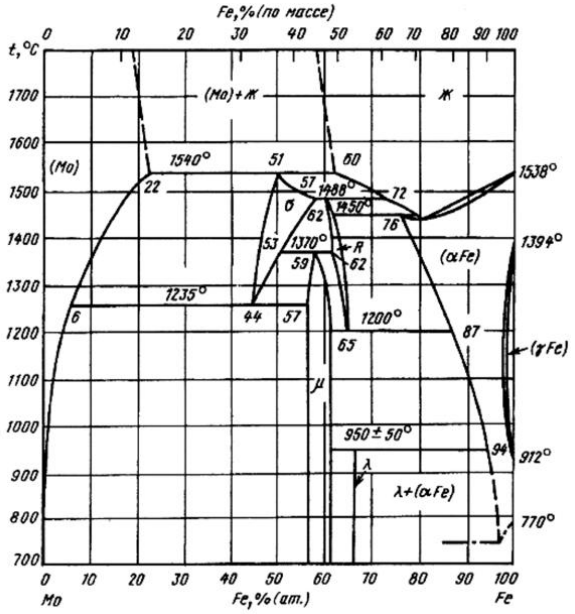


Рис. 2 – Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Fe, (построенная расчётным методом по результатам металлографического, рентгеновского, термического анализов в сочетании с термодинамическими данными [4].

Знания фазового состояния ферромолибдена способствуют научно обоснованному выбору режимов охлаждения слитка (блока) ферромолибдена и параметров дробления его с получением товарных размерных фракций.

Внепечная металлотермическая технология выплавки ферромолибдена предусматривает применение в качестве одного из восстановителей молибденового концентрата кремния в виде богатого электропечного ферросилиция ФС65.

В системе Mo-Si (рис. 3) рассмотрим силицидные фазы: Mo_2Si ($t_{пл}$=2020 °С), Mo_5Si_2 ($t_{пл}$=2180 °С), $MoSi_2$ ($t_{пл}$=2020 °С). В тройной системе Fe-Mo-Si фазовый состав, концентрированные поля сосуществования фаз и температуры плавления окислов будут отличаться от характеристик сплавов бинарной системы Mo-Fe. В этой системе FeSi 50-60 %.

При выплавке ферромолибдена в условиях ПАО «Днепроспецсталь» наряду с базовым восстановителем высокопроцентным ферросилицием может применяться алюминий в виде сплава ферросиликоалюминия (ФСА, 55-60 % Si, 15-20 % Al, ост. Fe). В этой связи представляет интерес анализ системы Mo-Al [4].

Особенностью фазового состава системы Mo-Al является наличие шести алюминидов молибдена от Al_2Mo (36 % Al, 64 % Mo) до $AlMo_2$ (12 % Al, 88 % Mo). Практически все алюминиды претерпевают перитектические превращения, температура которых повышается по мере увеличения концентрации молибдена в соответствующих алюминадах.

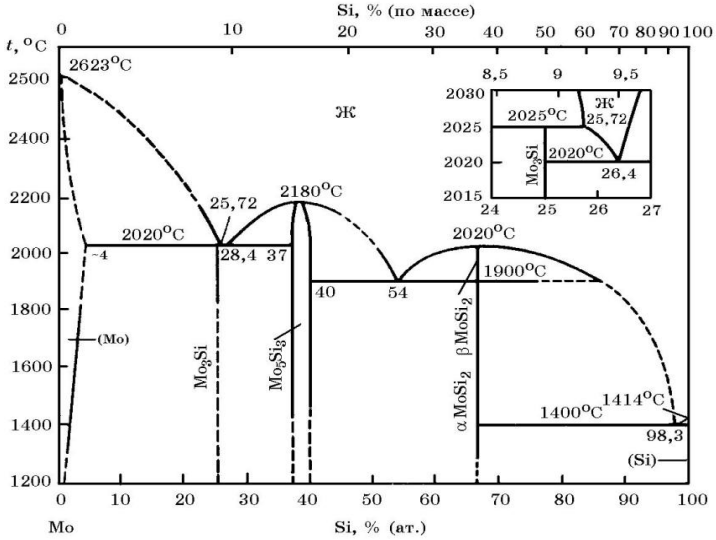
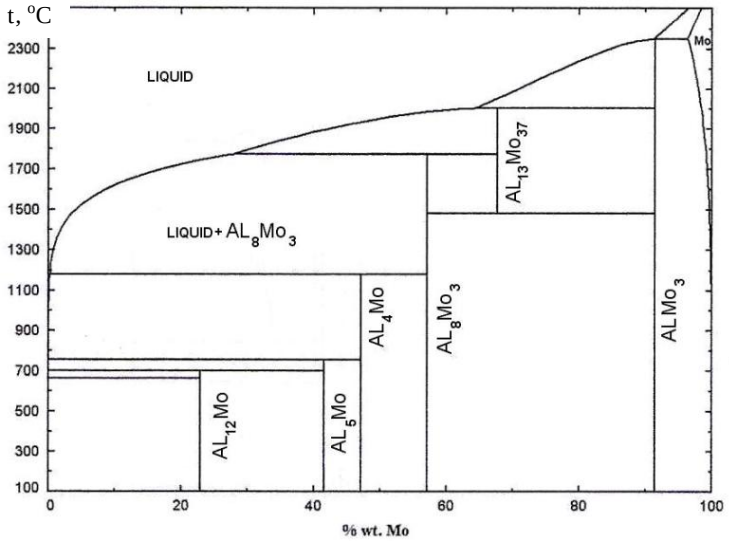


Рис. 3 – Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Si [4].



Содержание Mo, % масс.

Рис. 4 – Диаграмма равновесного состояния системы Mo-Al [3].

Анализ приведённых данных показывает, что кремний и алюминий снижают температуры плавления сплавов каждой из двух бинарных систем. Однако из-за низкого содержания в ферромолибдене Si и Al температура плавления ферромолибдена промышленных марок определяется в основном содержанием молибдена.

Термодинамический анализ реакций восстановления молибдена из окислов MoO_3 MoO_2 кремнием и алюминием. Индустриальное производство ферромолибдена стандартного химического состава, как отмечено выше, основано на использовании в качестве молибденсодержащего сырья обожженного молибденового концентрата (ОМК) (90 % MoO_3, 10 % MoO_2).

В бинарной системе Mo-O существует ряд оксидов: MoO_3, MoO_2, MoO, $Mo_{17}O_{47}$, $MoO_{2,80}$, $Mo_{80}O_{23}$. Крайними членами этого ряда (основными оксидами) являются MoO_3, MoO_2. Следует особо отметить, что оба оксида термодинамически не устойчивы и при повышении температуры могут испаряться (сублимировать) и диспропорционировать.

Зависимость изменения энергии Гиббса реакций образование оксидов MoO_3 (1), MoO_2 (2) от температуры приведены ниже уравнениями:

$$4Mo_{(г)} + 11/2O_{2(г)} = Mo_4O_{11(г)}$$

$$\Delta G^0_T = - 2743000 + 853\,T, \text{ Дж/моль } (T = 1000 – 1340К) \qquad (1)$$

$$Mo_{(г)} + O_2 = MoO_{2(г)}$$

$$\Delta G^0_T = - 571800 + 166{,}2\,T, \text{ Дж/моль } (T = 1070 – 1320К) \qquad (2$$Оксид MoO_3 представляет собою белый порошок с зеленоватым оттенком и при нагревании желтеет. Плотность порошка КМО составляет 4,69 г/см^3. Порошок плавится при 795 ^oC, кипит при 1155 ^oC. Температурная зависимость общего давления пара над $MoO_{3(г)}$ имеет вид (мПа)

$$lgP_{общ} = -1545/T + 0{,}526.$$

Повышение давления пара (р) над MoO_3 увеличивается с ростом температуры в следующей последовательности:

Зависимость упругости диссоциации оксида MoO_2 по реакции $MoO_2 \rightarrow Mo + O_2$ от температуры описывается уравнением

$$lgP_{O2} = - 2564/T + 0{,}618 \text{ (мПа).}$$

Температура, ^oC	734	785	814	851	892	955	1083	1151
P_{MoO3}, мм.рт.ст	1,0	2,0	10 20	40	100	400	760	

Сублимация MoO_3 происходит по реакции $(MoO_3)_{(т)} \rightarrow (MoO_3)_{(газ)}$ и описывается в зависимости от температуры следующим уравнением (в атм):

$$lgP_{MoO_3}\text{ (сублимация)} = - 15{,}11/T + 1{,}46\ lgT – 1{,}32\cdot10^{-3}T + 0{,}071.$$

Испарение оксида MoO_3 увеличивается в присутствии водяного пара. Так, при температуре 690^oC и давление водяного пара 798 кПа давление пара MoO_3 возрастает примерно в 4 раза по причине образования сложных молекул $MoO_3\cdot H_2O$. С этими свойствами MoO_3 связано повышение испарения и возможные потери оксидов молибдена.

По данным Р. Дуррер, Г.Фолькерт [5] процессы восстановления окислов молибдена кремнием и алюминием могут быть представлены реакциями (3) и (4) соответственно (кал/моль):

$$2/3MoO_3 + Si = 2/3Mo + SiO_2 \qquad (3)$$

$$\Delta G^{0}_{< 1700^oC} = - 95940 + 3{,}07T lgT – 8{,}800T, \text{ кал/моль}$$

$$2/3MoO_3 + 4/3Al = 2/3Al_2O_3 + 2/3Mo \qquad (4)$$

$$\Delta G_T = - 150390 + 0{,}57T lgT + 11280T. \text{ кал/моль}$$

Для сравнения ниже приведена реакция восстановления железа из FeO кремнием (5) (кал/моль):

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2 \qquad (5)$$

$$\Delta G_T = - 159210 + 265T lgT + 396820T. \text{ кал/моль}$$

По другим источникам взаимодействие MoO_3 и MoO_2 представляется реакциями с кремнием (6) и (7):

$$2/3MoO_3 + Si = 2/3Mo + SiO_2 \quad (6)$$

$$\Delta G_T^0 = -469870 + 65{,}6T, \text{ Дж/моль},$$

$$MoO_2 + Si = Mo + SiO_2 \quad (7)$$

$$\Delta G_T^0 = -334040 + 19{,}5T + 11280T, \text{ Дж/моль},$$

с алюминием (8) и (9)

$$2/3MoO_3 + 4/3Al = 2/3Mo + 2/3Al_2O_3 \quad (8)$$

$$\Delta G_T^0 = -683660 + 51{,}16T, \text{ Дж/моль}$$

$$MoO_2 + 4/3Al = Mo + 2/3Al_2O_3 \quad (9)$$

$$\Delta G_T^0 = -519140 + 5{,}15T, \text{ Дж/моль}.$$

Из приведённых данных следует, что восстановление оксидов молибдена алюминием сопровождается более высоким тепловым эффектом.

Технология выплавки ферромолибдена. Ферромолибден в сооруженном цехе производится металлотермическим способом в печах – тиглях с использованием в качестве молибденсодержащего сырья концентрат (ОМК). Наименование компонентов шихты и удельный расход в тоннах на плавку:

Ферромолибденовый концентрат (молотый)	(60-65% MoO_3)	4,940
Железорудные окатыши	не менее 65% Fe	1,480
Стружка или выштамповка г/о 2А		0,390
Ферросилиций ФС65 (молотый)	(ДСТУ 4127-2002)	1,470
Ферросиликоалюминий ФС55А15	(55-60 % Si, 15-20 % Al)	0,500
Известь измельчённая (пушонка)	(фракция не более 3,0 мм)	0,413
Пыль газоочистки неорганическая		0,413
Всего:		10,443

Компоненты шихты влажностью более 1% подвергаются раздельно сушке в сушильных печах барабанного типа (длина 7 м, диам. 0,8 м) производительностью 7 т/час. В процессе сушки влажность материалов снижается до 0,5%. Дымовые газы с температурой 400°С выбрасываются через дымовую трубу (высота 45м, диаметр 2,2м). Высушенные концентрат, ферросилиций, ферросиликоалюминий и железорудные окатыши подвергаются помолу в шаровых мельницах до фракции не более 1мм. Помолотые компоненты поступают в накопительные бункеры подготовительного отделения. Из бункеров каждый компонент поступает в саморазгружающиеся бадьи, установленные на платформенные весы самоходной тележки, передвигающейся под всей бункерной эстакадой.

Далее каждый компонент из соответствующей бадьи выгружается в смеситель (цилиндрическая закрытая ёмкость на опорах со смещенным центром тяжести), где компоненты шихты тщательно смешиваются. Разовая загрузка шихты в смеситель производится по массе 1/5 части (2,0 т) всей завалки материалов на одну плавку (10,0 т).

Металлотермическая плавка ферромолибдена подготовленной шихты производится в тигельных печах плавильного отделения сооружённого для получения ферромолибдена цеха. Тигель-печь представляет собою стальную цилиндрическую

обечайку диаметром 2000 мм и высотой 2000 мм, толщиной 20 мм. Тигель-печь футеруется шамотным кирпичом и оборудован лёткой для выпуска шлака. Он устанавливается на песчаную подсыпку, имеющую в центральной части углубление для приёмки образующегося в процессе плавки жидкого ферромолибдена.

Разовая завалка шихты в печь (колоша) составляет 1/5 части разовой смешанной шихты с добавлением сверху каждой завалки стружки (15,6 кг). Загрузки шихты в смеситель и порционные завалки в печь (25 колош) производятся до полного заполнения тигля-печи всей рассчитанной на плавку шихты (10 т). После укрытия тигля футерованным сводом с пылегазоотводом производится зажигание запальной смеси электрозажиганием, что отмечается как начало плавки получения ферромолибдена силикоалюминотермическим способом. Продолжительность плавки составляет от 30 до 40 мин. Физико-химические процессы, происходящие в тигле-печи были рассмотрены выше при анализе восстановления молибдена из MoO_3 и MoO_2 кремнием и алюминием.

Получаемый ферромолибден характеризуется высокой стабильностью по содержанию ведущего элемента Mo и примесей цветных металлов (% масс.):

Mo	Si	Cu	Sb	Sn	C	S	P
59,5-61,0	0,15-0,9	0,4-0,6	0,04-0,05	0,04-0,05	0,04-0,10	0,06-0,08	0,03-0,04

Шлак тигля-печи выпускается через лётку, расположенную ближе к нижнему фланцу тигля. Шлак характеризуется стабильностью химсостава (% масс.):

$Mo_{(общ)}$	SiO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO
0,06-0,15	62-68	7-11	9-13	6-8	1-3

Извлечённый блок ферромолибдена массой 5,0 т охлаждается в бассейне водой. В результате термических напряжений блок разрушается на фракции (0-10 мм).

Задаваемые товарные фракции ферромолибдена получают после дробления на соответствующих дробилках СМД-106 (фракция 2-10 мм), СМД-109 (фракция 0-50 мм) и упакованный в «биг-беги» ферромолибден вместимостью 1 т в установленном предназначении для отправки заказчику.

Сооружённое по проекту оборудование улавливающее пылегазовые образования в рукавном фильтре с импульсной регенерацией ФРИР-1800, обеспечивает эффективность очистки 98%. Производство ферромолибдена не оказывает вредного влияния на окружающую среду.

Выводы.

1. На основании теоретического обобщения литературных данных и индустриального опыта выплавки ферромолибдена с использованием обожжённого молибденового концентрата разработана сквозная технологическая схема и процессы производства стандартного ферромолибдена высшего уровня качества по содержанию ведущего элемента молибдена и примесей цветных металлов.
2. В условиях ПАО «Днепроспецсталь» по разработанному проекту впервые в Украине сооружён цех производства ферромолибдена силикоалюминотермическим способом с использованием ферросилиция ФС65 и ферросиликоалюминия ФС55А15. Внедрённая технология обеспечивает получение ферромолибдена с извлечением молибдена в сплав 98%.
3. Годовая производительность ферромолибдена в сооружённом цехе полностью обеспечивает потребности завода в ферромолибдене и позволяет избыток его реализовать по заказам, что существенно улучшает технико-экономические показатели производства молибденсодержащих сталей в условиях ПАО «Днепроспецсталь».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металургия, 1988, 784 с.

2. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Б.Е., Алексеев Е.М. Производство ферросплавов. М.: Металлургиздат. 1957. – 436 с.

3. Handbook of Ferroalys. Theoryand Technology. Edited be. M.M. Gasik. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington. Oxford, OX5 IGb 225 Wyman Street, Waliham, MA02451. USA. 2013. – 520 p.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3-х т: Т.2 / Под общей ред. Н.П. Лякишев. М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

5. Р. Дуррер, Г.Фолькерт. Металлургия ферросплавов М.: Металлургия 1976. 480с.

УДК 661. 631:543.21

ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФОСФОРИТА МАЛОКАМЫШЕВАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗОВ

Поляков О.И./к.т.н./, Пройдак А.Ю., Гасик М.И./д.т.н./
Национальная металлургическая академия Украины

Проблема обеспечения промышленности Украины феррофосфором весьма актуальна [1,2], особенно – в свете практически полного прекращения импортных поставок из стран бывшего СССР (большей частью – из Республики Казахстан) по ряду объективных и субъективных причин. Ферросплав данного вида до настоящего времени в Украине не производится в достаточных для покрытия потребностей отечественной металлургии количествах. Создание производства феррофосфора на собственной сырьевой базе – с ориентацией на полное замещение импорта – является, таким образом, важной научно-технической задачей.

Сущность вопроса.

Сырьевая база. В 1930-50 гг. в Изюмском районе Харьковской области разведаны 3 месторождения фосфоритов: Синичино-Яремовское, Малокамышеватское и Изюмское с общими запасами более 5 млн. т. Эта группа месторождений является наиболее перспективной с точки зрения использования ее ресурсов в качестве сырья для выплавки феррофосфора. Исходя из условий залегания фосфоритового прослоя на Малокамышеватском месторождении, его мощности и содержания P_2O_5 в руде выделены 4 перспективных участка, одним из которых является участок "Перемога", расположенный на 4,5 км южнее села Каменка Изюмского района. Запасы участка составляют более 170 тыс. тонн фосфористой руды (в пересчете на P_2O_5). Представительные образцы руды с этого участка подверглась анализу в настоящей работе.

Актуальность исследования. Технология получения феррофосфора базируется на восстановительной плавке в руднотермической электропечи с непрерывной загрузкой шихты и периодическим выпуском металла и шлака [2]. При этом весьма важно избежать разрушения кусочков шихты при их резком нагреве на колошнике, что чревато выбросами горячей шихты, снижением газопроницаемости, нарушением хода печи (работы колошника) и пр. В этой связи при разработке технологий с использованием новых материалов необходимы тщательные исследования поведения материала при обжиге: выход летучих (диссоциации), растрескивание, возникновение термических напряжений. В настоящей работе выполнены исследования кристаллоструктурных превращений фосфорита Малокамышеватского месторождения методами термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов для решения указанных выше задач.

Состояние проблемы.

Дифференциально-термический (DTA) и термогравиметрический (TG) анализ фторкарбонгидроксилапатита. Ниже приведены результаты исследования образца природного фторкарбонгидроксилапатита, выполненного в работах [3] методами дифференциального термического анализа, позволившие получить ряд дополнительных характеристик к известным. Хорошо известно, что апатит (и его разновидности) термоинертен до 1200 °С. В его структуре в качестве изоморфнозамещающих примесей присутствуют гидроксил и карбонат-ионы, а также фтор и органическое вещество. Нагрев фосфорсодержащего минерала сопровождается последовательным выходом адсорбированной воды (≤ 200 °С), органического вещества: CH- (200-400 °С) и CN-содержащего (400-600 °С), структурно-связанной воды (200-600 °С) и карбонат-иона (600-900 °С), что проявляется на кривых *DTA* в виде эндотермических эффектов. Этим эффектам соответствует потеря массы, связанная с удалением летучих компонентов, проявляющаяся в виде прогибов на кривой TG. Результаты анализа потери массы природного апатита по данным [3] приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Результаты дифференциально-термического (DTA) и термогравиметрического(TG) анализа фторкарбонгидроксилапатит по данным [3]

Потеря массы (%) в интервалах температур, °С				Суммарная потеря массы
0-200	200-400	400-600	600-1000	
0,15	0,9	2,1	4,8	7,95

Как следует из табл.1 количество органического вещества, присутствующего в природном фосфорите, достаточно велико и может изменяться, хотя и незначительно, так же, как и его химический состав. Это свидетельствует о том, что фосфориты представляют собой органоминеральные агрегаты, которые подвергаются непрерывному изменению в процессе минералообразования [3].

Кристаллохимические особенности фторкарбонгидроксилапатита. Апатит – безводный фосфат кальция – составляет 95% от всех известных минералов фосфора. Господствующей разновидностью апатита в большинстве горных пород является фторапатит и фторгидроксилапатит [4]. Апатит кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/m$. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Ca_3(PO_4)_2$ [6]. Основу структуры апатита составляют изолированные фосфорно-кислородные тетраэдры, которые, объединяясь с помощью катионов кальция $Ca^{2+}(1)$, образуют полые цилиндры (каналы), на стенках которых размещаются ионы кальция $Ca^{2+}(2)$, а по оси – одновалентные анионы (рис. 1, а, б). В элементарной ячейке десять атомов кальция распределены по двум координационным положениям: $Ca^{2+}(1)$ – 40 % и $Ca^{2+}(2)$ – 60 % с симметрией C_3 и C_{1h} соответственно. Ионы $Ca^{2+}(1)$ образуют параллельно оси *c* непрерывные колонки, в которой каждый катион связан с девятью анионами кислорода тетраэдров PO_4^{3-} (см. рис. 1, а), образуя координационные комплексы CaO_9. Ближайшее окружение $Ca^{2+}(2)$ образовано шестью атомами кислорода, группой OH^- и одним галогеном – $CaO_6OH(F, Cl)$.

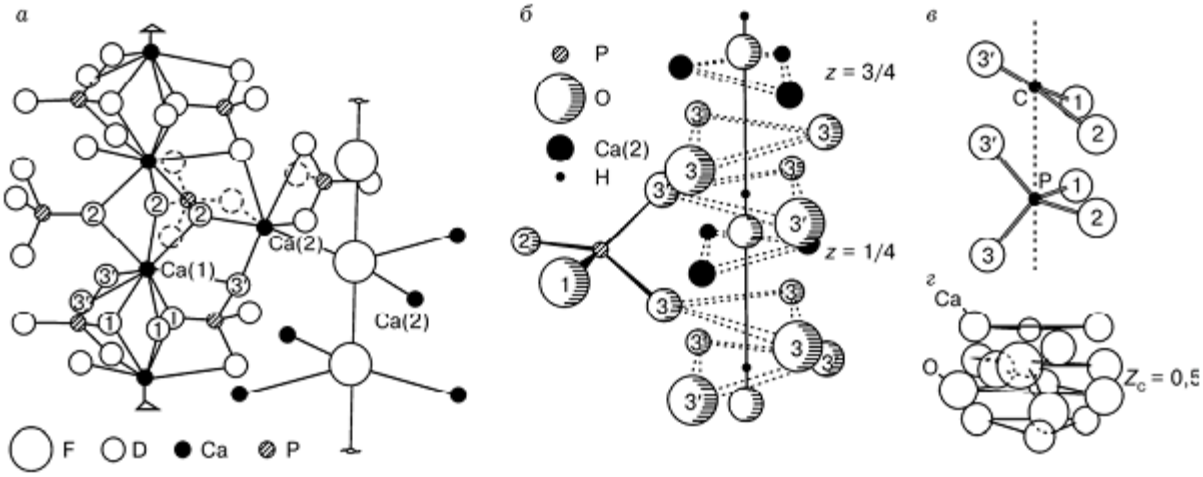


Рис. 1 – Кристаллическая структура фторкарбонгидроксилапатита:
а - схема позиций катионов кальция, анионов PO_4^{3-} и галогенов; б - расположение групп OH^- на оси 6_3 и соседних атомов в ″канале″ ; в - один из вариантов замещения аниона PO_4^{3-} на плоскую группу CO_3^{2-} на оси 6_3; г - предполагаемая модель размещения группы CO_3^{2-} на оси 6_3.

Характерная особенность структуры – наличие нескольких галогенов (F, Cl) и группы OH^- на оси 6_3.

В соответствии с этим различают фтор-, хлор- и гидроксилапатиты. В природных апатитах галогены присутствуют в структуре, как правило, одновременно. Одновалентные анионы расположены на оси 6_3 по-разному: фтор – в плоскости трех катионов Ca^{2+} (2), хлор – на половине расстояния между плоскостями, а атом кислорода гидроксильной группы (в группе OH^- межионное расстояние l_{O-H} = 0,095 нм) сдвинут от плоскости на 0,03 нм (см. рис. 1, а, б).

Карбонат-ион CO_3^{2-}, замещающий тетраэдрический анион PO_4^{3-}, представляет собой плоскую 24-электронную конфигурацию. Из анализа положения аниона PO_4^{3-} в структуре видно (см. рис. 1, *а*, *в*), что при замещении его на плоские комплексы CO_3^{2-} возможны три неэквивалентных по ближайшему окружению позиции: две ориентации, когда плоскости трех атомов кислорода ($O^{2-}1$, $O^{2-}3$, $O^{2-}3'$) и ($O^{2-}2$, $O^{2-}3$, $O^{2-}3'$) параллельны оси *c*, и одна (две эквивалентные: $O^{2-}1$, $O^{2-}2$, $O^{2-}3 = O^{2-}1$, $O^{2-}2$, $O^{2-}3'$) — под углом 60° к оси *c* (см. рис. 1, *в*). Причем, карбонат-ион CO_3^{2-} может внедряться в кристаллическую решетку двумя способами. Будучи плоским, "втискивается" между тетраэдрами PO_4^{3-} по той же оси, что приводит к аккомодации кристаллической решетки (рис. 1, *в*) либо соседствует с катионом Ca^{2+}, что также "сжимает" кристаллическую решетку (рис. 1, *г*).

О расположении карбонат-иона на оси 6_3 вместо OH^--групп до сих пор нет определенных данных, хотя к рассмотрению предлагаются различные модели, одна из которых приведена на рис. 1, *г*. Отметим, что замещение типа *A* зарегистрировано к настоящему времени только для синтетических апатитов.

Отмеченные особенности структуры апатита при наличии в нем примесей приводят к главной кристаллохимической проблеме – распределению последних по кристаллографическим позициям. Неизовалентное замещение $CO_3^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-}$ в апатите обусловливает еще одну кристаллохимическую проблему – механизм зарядовой компенсации. Этот вопрос долго дискутировался в литературе, предлагалось не менее 11 механизмов, и только недавно ответ был найден с помощью методов электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР) резонансов, а также квантово-механических расчетов моделей замещения [3]. Для OH^--апатитов наиболее

приемлемым оказался механизм с вакансиями в соседних с тетраэдром PO_4^{3-} Ca^{2+}- и OH^--позициях, т.е. $Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \leftrightarrow V^{Ca} + CO_3^{2-} + V^{OH}$ (здесь V – вакансия). При этом OH^--группа внедряется в кристаллическую решетку апатита таким образом, что располагается в "канале" тетраэдров, образующих PO_4^{3-}. Данного типа внедрение приводит к "разбуханию" кристаллической решетки.

Термогравиметрические и рентгеноструктурные исследования фосфорита Малокамышеватского месторождения.

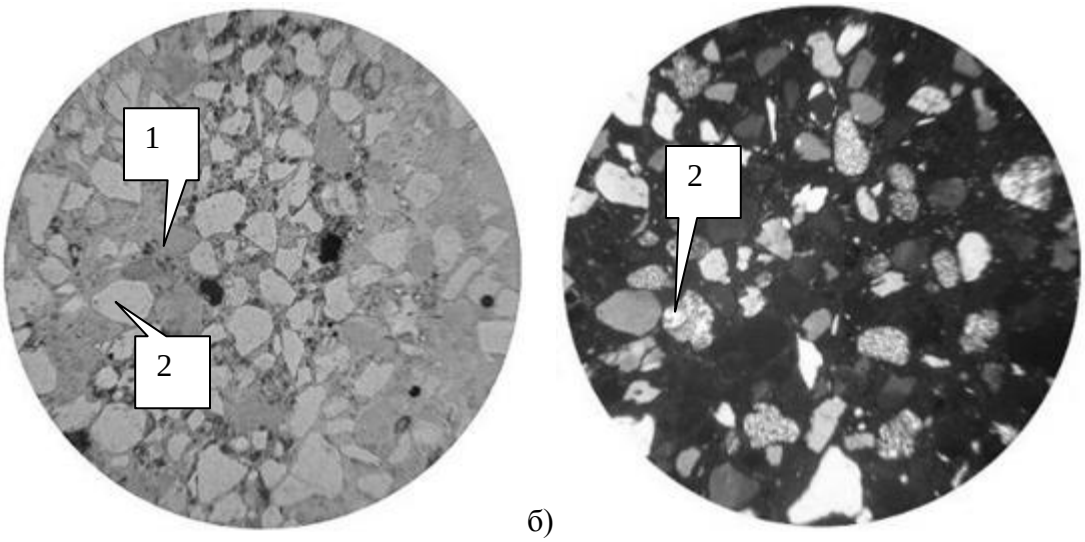
Минералогический состав исследуемого образца. Для исследований отобрана представительная технологическая проба (5,5 кг) фосфорсодержащего песчаника Малокамышеватского месторождения фосфоритов. Проба представляла собой кусковый материал (фр. 15,0 - 55,0 мм) светло-серого цвета с коричневатым, реже зеленоватым оттенком. Структура породы псаммитовая; текстура мелкообломочная, пятнистая, местами пористая. Отдельные участки бурно реагируют на соляную кислоту, что свидетельствует на наличие кальцита. Химический анализ показал содержание $P_{общ}$ – 5,30, $Fe_{общ}$ – 2,52 мас.%.

Для микроскопического изучение исходной пробы было изготовлено три прозрачных и три полированных шлифа. Исследования проводились на микроскопе фирмы Nu (Германия) в проходящем и отраженном свете. Минеральный состав исследованной пробы приведен ниже:

Минерал	**Содержание, % об.**
кварц	46,4
франколит	27,9
глауконит	17,6
кальцит	5,1
плагиоклаз	1,4
гидробиотит	0,1
апатит	0,1
хлорит	0,1
ильменит	0,9
гидрогетит	0,3
пирит	0,1
магнетит	Зн.*
гематит	Зн.
Всего	**100**

Примечание: Зн* – знак - единичный обломок

Франколит входит в фосфористую руду в виде цементирующей массы породы, в которую заключены все остальные выявленные минералы (рис. 2). Франколитовый цемент представлен скрытокристаллическим агрегатом, отдельные индивиды которого не различимы в оптический микроскоп. Получение свободных обломков фосфоритового агрегата обусловлено высвобождением из него частиц других минералов, главным образом, кварца. Таким образом, крупность дезинтеграции сырья будет определяться размером кварцевых и глауконитовых обломков.



а) б)

Рис. 2 – Франколит (1) – цементирующая масса породы и слабоокатанные кварцевые обломки (2) в фосфоритовом цементе (проходящий свет; ув. 30×: а – николи ||; б – николи ×).

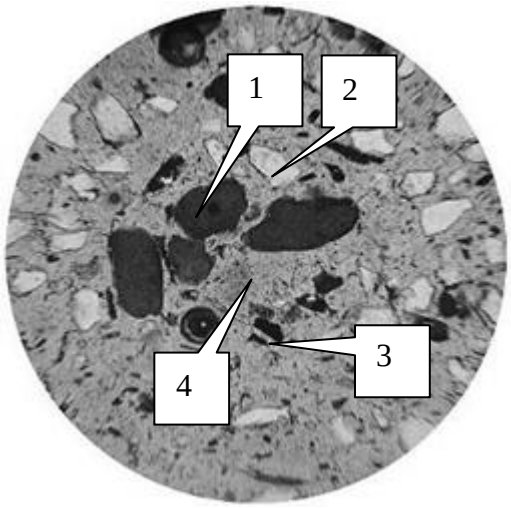


Рис. 3 - Округлые образования глауконита (1) вместе с кварцевыми (2) и ильменитовыми (3) обломками в фосфоритовом цементе (4) (проходящий свет; ув. 30×; николи ||).

Кварц (рис. 2) представлен слабо-окатанными обломками без срастаний с другими минералами. Гранулометрический анализ, проведенный по стандартной методике, показал, что значения размера кварцевых сечений колеблются от 0,013 до 0,52 мм.

Глауконит образует сферолитоподобные скопления тёмно-зелёного, буро-зелёного цвета в общей массе породы (рис. 3). Размер глауконитовых обособлений - преимущественно 0,044-0,119 мм.

Термогравиметрические исследования. Термогравиметрический анализ фосфорита участка "Перемога" Малокамышеватской группы месторождений осуществлялся по стандартизированной методике. Масса образца фосфорита составляла 10 г. Скорость нагрева печи регулировалась автоматически - 2,5 ºС/мин до температуры 200 ºС и 5 ºС/мин в интервале 200-1100 ºС (рис.4). Прецизионными весами фиксировалась убыль массы (TG) образца; общая потеря массы составила 729 мг (7,9% отн.).

Температуры, соответствующие началу и окончанию процессов удаления влаги, пиролиза органики и разложения гидроксидов и карбонатов, определялись по кривой дифференциально-термического анализа (DTG) - вертикальные метки на рис. 4.

Величины потерь массы для выделенных (дискретных) интервалов температур приведены в табл. 2; это дало возможность оценить содержание адсорбированной влаги (~1,6%), органики (~1,4%,), кристаллохимической влаги (1,2%), гидроксидов (1,4%) и карбонатов (2,3%) в фосфористом веществе. Полученные данные качественно согласуются с результатами минералогического анализа (см. выше).

Таблица 2 - Потеря массы образца фосфорита участка "Перемога" при нагреве в интервале температур 20 … 1100 ºС

Интервал температур, ºС	**Процесс**	**Потеря массы, %**	**Суммарная потеря массы, %**
70 – 190	удаление адсорбированной влаги	1,55	1,55
190 – 430	пиролиз органических веществ	1,43	2,98
430 – 620	удаление кристаллохимической влаги	1,21	4,19
670 – 870	разложение гидроксидов	1,38	5,57
900 – 1100	разложение карбонатов	2,26	7,83

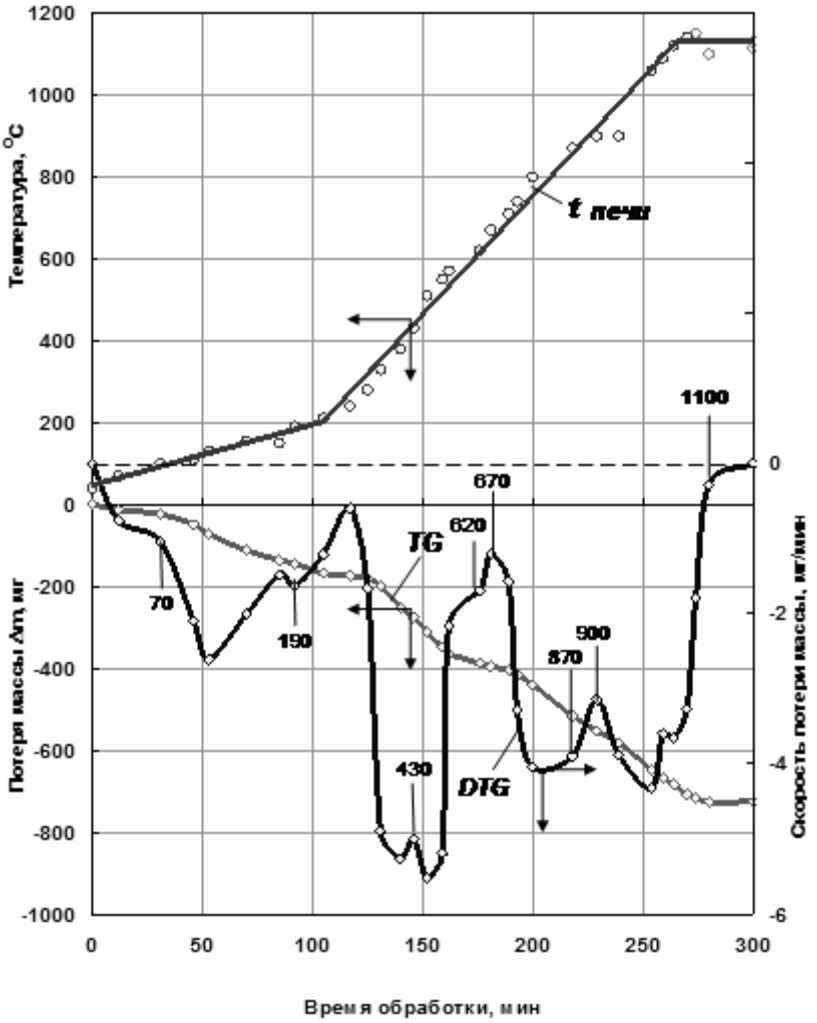
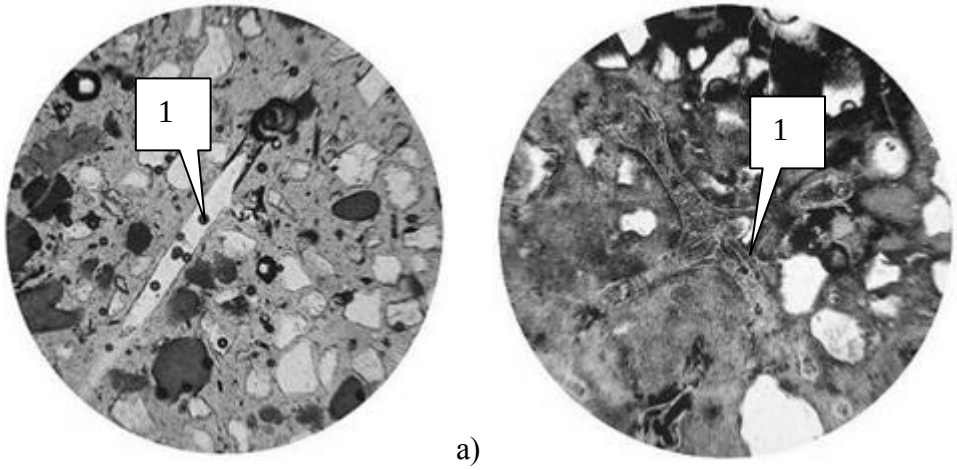


Рис. 4 – Термограмма образца фосфоритовой руды Малокамышеватского месторождения: $t_{печи}$ – температура рабочего пространства печи; TG – термогравиметрическая кривая; DTG – дифференциальный термогравиметрический анализ; числа у вертикальных меток DTG – температура превращения.

В подтверждение последнего вывода свидетельствует установленный нами также факт наличия в минерале палеонтологических остатков в фосфористом цементе (рис. 5).



а) б)

Рис. 5 – Палеонтологические остатки (1) в фосфоритовом цементе вместе с кварцевыми обломками и сферолитами глауконита (проходящий свет; ув. 30×; николи ||).

Полученные результаты хорошо корреспондируют с литературными данными [3] как в отношении температур начала и окончания процессов удаления влаги, пиролиза органики и разложения гидроксидов и карбонатов, так и в отношении содержания летучих компонентов, что позволяет отнести Малокамышеватскую группу месторождений к фосфоритам, т.е. минеральных фаций органического осадочного происхождения.

Полученные же различия указывают на несколько отличные природу, условия формирования и гелогического генезиса различных месторождений фосфоритов как органоминерального образования.

Рентгеноструктурные исследования. Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов фосфорита выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в Cu K_α излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Подготовка образцов для исследований включала изотермических обжиг с последовательным нагревом до температур 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100 ºС и выдержкой при каждой температуре в течение 2 часов.

Качественное определение фазового состава образца осуществлялось путем сопоставления полученных в эксперименте значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов с набором соответствующих табличных значений для каждой из предполагаемых фаз [7]. Анализ дифрактограмм образцов осуществлялся по линиям:

межплоскостное расстояние *d* (нм):	0,344	0,307	0,177	0,172
индекс плоскости *hkl*:	(002)	(120)	(140)	(004)

Рентгеноструктурные исследования фосфорита (исходного и обожженного при разных температурах) подтвердили, что основным фосфорсодержащим минералом фосфористых руд Малокамышеватского месторождения является фторкарбонгидроксилапатит $Ca_{10+y}F_2(PO_4)_{6-x}(OH)_{2x}(CO_3)_y$.

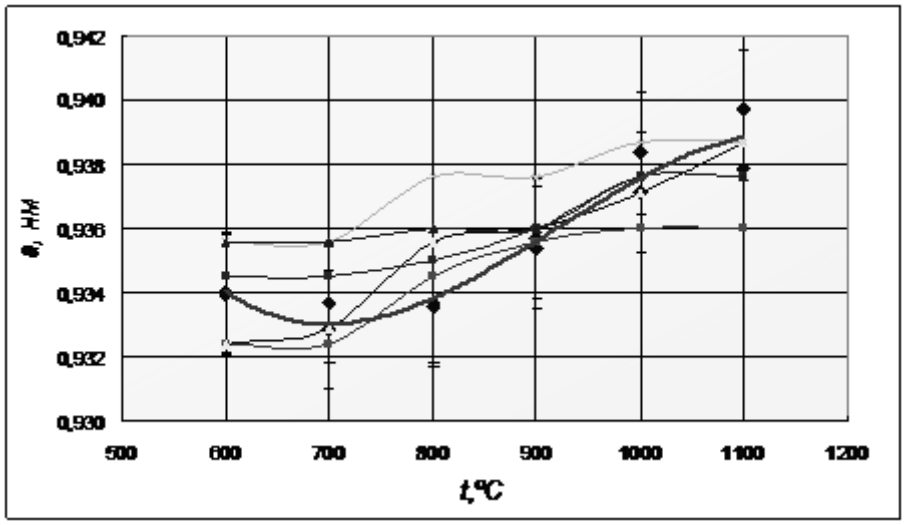
Параметры решётки обожженного фосфорита определяли по выражению:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

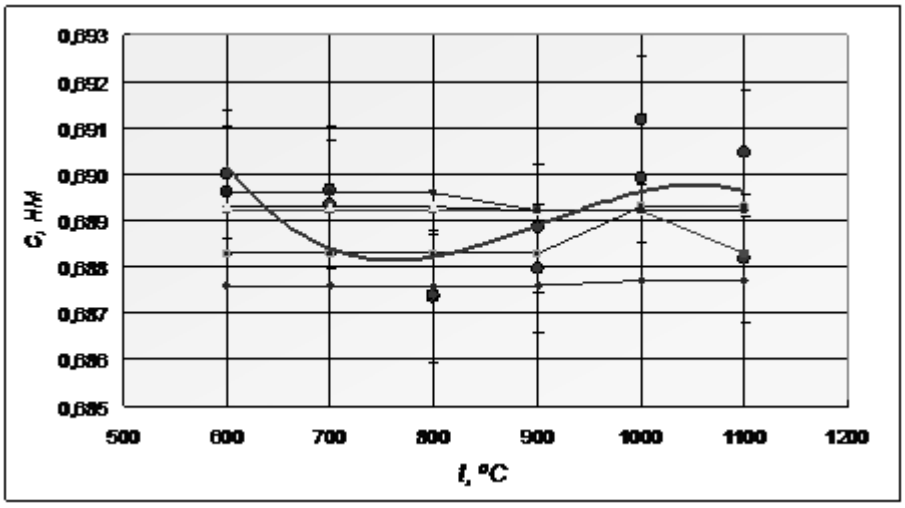
где: d – межплоскостное расстояние; h, k, l – индексы кристаллографической плоскости; a, c – параметры гексагональной решётки фторкарбонгидроксилапатита.

Поскольку параметр *a* решётки определяется только межплоскостными расстояниями с индексами *hk0*, а параметр *c* - межплоскостными расстояниями с индексами *00l*, то для определения последних выбрали d_{120}, d_{140} и d_{002}, d_{004} соответственно. Результаты определения параметров решётки представлены на рис. 5.

Изменение параметров решетки изоморфно замещенного фторкарбонгидроксилапатита имеет экстремальный характер с минимумом при 700-750 ºС, что обусловлено особенностями вхождения в исходную решётку фторапатита групп OH^- и CO_3^{2-} при изоморфном замещении. Как указывалось выше, OH^- -группа внедряется в кристаллическую решетку фторапатита таким образом, что располагается в "канале" тетраэдров, образующих PO_4^{3-} и приводит к "разбуханию" кристаллической решетки. Разложение гидроксидов в интервале температур 670-870 ºС при обжиге фосфорита сопровождается обратным эффектом – уменьшением параметров решётки. Обратно, карбонат-ион CO_3^{2-} внедряется в кристаллическую решетку двумя способами: будучи плоским, "втискивается" между тетраэдрами PO_4^{3-} по оси 6_3, что приводит к аккомодации кристаллической решетки, либо соседствует с катионом Ca^{2+}, что также "сжимает" кристаллическую решетку. Следовательно, при разложении карбонатов в интервале температур 900-1100 ºС параметры решётки растут. В реальном случае, оба эти эффекта частично перекрываются так, что минимум приходится на промежуточные температуры.



а)



б)

Рис. 6 – Зависимость параметров решётки *a* (а) и *c* (б) фторкарбонгидроксилаппатита фосфористой руды Малокамышеватского месторождения от температуры обжига: точки и жирная кривая – результаты настоящей работы, интервальные погрешности соответствуют ± 2,5% отн.; тонкие линии результаты работы [7].

Сопоставление результатов определения влияния температуры отжига на параметры кристаллической решётки фосфоритов Малокамышеватского месторождения с имеющимися в литературе данными показывает их хорошее согласие в пределах, в каких возможно такое сравнение. Так, сопоставление полученных нами данных с данными работы [7] показывает их корреляцию, несмотря на существенные различия исследованных фосфоритов как по химическому и минералогическому составу, так и по происхождению и генезису соответствующих месторождений (Вятское, Актюбинское, Каратау-1, Каратау-2, Каратау-3).

ВЫВОДЫ.

1. Выполнен критический анализ литературных данных по термогравиметрии карбонатсодержащих фторгидроксилапатитов, показано, что в условиях безокислительного нагрева образца (в токе аргона) наблюдается ряд термогравиметрических эффектов, связанных с последовательным выходом адсорбированной воды (до 200 ºС), CH- (200-400 ºС) и CN-содержащего (400-600 ºС) органического вещества, структурно связанной воды (200-600 ºС) и карбонат-иона (600-900 ºС).

2. На основе критического анализа литературных данных установлено, что изменение периодов (*a, c*) кристаллической решетки фосфористого вещества обусловлено изоморфным замещением группы PO_4^{3-} на SO_4^{2-} и CO_3^{2-}, а также внедрением в "канал" по оси 6_3 гексагональной кристаллической решетки фосфорита группы OH^-. Причем, изоморфное замещение приводит к аккомодации ("сжатию") решетки, а внедрение группы OH^- – к ее "разбуханию".

3. В настоящей работе выполнен термогравиметрический анализ фосфорита Малокамышеватского месторождения (участок "Перемога"). Установлено, что в температурном интервале 70-190 ºС удаляется адсорбированная влага; при 190-430 ºС происходит пиролиз органических веществ; удаление кристаллохимической влаги протекает в интерале температур 430-620 ºС; в интервале 670-870 ºС – разложение гидроксидов; разложение карбонатов приурочено к температурному интервалу 900-1100 ºС.

4. Потери массы при обжиге фосфорита Малокамышеватского месторождения, связанные с удалением адсорбированной влаги составляют 1,55%, пиролизом органических веществ – 1,43%, дегидратацией (удалением кристаллохимической влаги) – 1,21% , разложением гидроксидов – 1,38%, разложением карбонатов – 2,26%, что в целом согласуется с общей картиной поведения фосфорита при его обжиге.

5. Методом ренгеновского фазового анализа изучены фазовый состав и закономерности сложного изменения параметров гексагональной решетки фторкарбонгидроксилапатита в зависимости от температуры обжига с изотермической выдержкой (600 – 1100 ºС с интервалом 100 ºС, выдержка – 2 часа). По результатам рентгенофазового анализа получены аналитические зависимости изменения параметров(*a, c*) кристаллической решетки фторкарбонгидроксилапатита от температуры изотермического обжига:

$$a = -1{,}681 \cdot 10^{-10} t^3 + 4{,}584 \cdot 10^{-7} t^2 - 3{,}9482 \cdot 10^{-4} t + 1{,}0422,$$

$$c = -10^{-10} t^3 + 4{,}0 \cdot 10^{-7} t^2 - 0{,}0003\ t + 0{,}778.$$

6. Показано, что изменение параметров решетки изоморфнозамещенного фторкарбонгидроксилапатита имеет эктремальный характер с минимумом при 700-750 ºС, обусловленый особенностеми вхождения в исходную решётку фторапатита групп OH^- и CO_3^{2-} при изоморфном замещении: OH^- -группа внедряется в кристаллическую решетку фторапатита таким образом, что располагается в "канале" тетраэдров, образующих PO_4^{3-} и приводит к "разбуханию" кристаллической решетки; карбонат-ион CO_3^{2-} внедряется в кристаллическую решетку двумя способами: будучи плоским, "втискивается" между тетраэдрами PO_4^{3-} по оси 6_3, что приводит к аккомодации

кристаллической решетки, либо соседствует с катионом Ca^{2+}, что также "сжимает" кристаллическую решетку. Разложение гидроксидов в интервале температур 670-870 ºС при обжиге фосфорита приводит к уменьшению параметров решётки, а разложение карбонатов в интервале температур 900-1100 ºС - к их росту; эти эффекта частично перекрываются так, что минимум приходится на промежуточные температуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов (глава XXI . Фосфор и феррофосфор). – М.: Металлургия. 1988. – 784 с.

2. Гасик М.И., Пройдак А.Ю. Термодинамический анализ равновесия фаз в модельных сплавах системы Fe-P-C и экспериментальных исследований структурных составляющих в феррофосфоре// Металлургическая и горнорудная промышленность, 2007, № 3. – С.34-38.

3. Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Окунева Г.Н. , Власов Ю.А. Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. I. Химический и фазовый состав // Журнал структурной химии. – 2003. – т.44, №4. – С. 678-689.

4. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. – СПб.: Недра, 1992. – 280 с.

5. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. – М.: Высш. шк., 1963. – 559 с.

6. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – 389 p.

7. Нарита К. Кристаллическая структура и свойства неметаллических включений в стали. Пер. с яп.под ред. П.П. Арсентьева. – М.: Металлургия, 1969. – 191с.

УДК 621.3.036.6

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ САМООБЖИГАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДОВ ПЕЧЕЙ НИКОПОЛЬСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ

Гасик М. И. /д. т. н./, Гриншпунт А. Г. /д. т. н./
Национальная металлургическая академия Украины
Куцин В. С. /д. т. н./, Лапин Е. В. /к. т. н./, Дедов Ю. Б. /к. т. н./
Никопольский завод ферросплавов

Постановка задачи исследования. Создание оптимальных условий эксплуатации непрерывных самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей, характеризующихся сложностью и многообразием физико-химических процессов, происходящих при обжиге электродной массы, обусловливает острую необходимость изучения теплотехнических особенностей формирования электрода. В этой связи весьма важное значение приобретают сведения о распределении температур по высоте и сечению электрода, а также положении отельных зон агрегатного состояния электродной массы, что позволяет выработать конкретные предложения исключающие обрывы электродов по скоксованной и нескоксованной части [1].

Методика эксперимента. Для исследования температурных полей самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей использовали один из наиболее надежных, хотя и трудоемкий, метод проходных термопар [1]. Хромель-алюмелевые термопары изолированные от внешней среды алундовой соломкой, помещали в предварительно установленные в электрод трубы диаметром 1 дюйм по схеме, приведенной на рис. 1. Рабочий конец термопары защищали алундовым колпаком длиной 60 мм. Это необходимо для предотвращения его науглероживания в зоне высоких температур. К алундовому наконечнику нихромовой проволокой прикрепляли груз. По мере наращивания электрода секции труб, равные

высоте кожуха соединяли с помощью муфт. Сварные соединения труб не использовали, т. к. они затрудняют перемещение термопарной проволоки (рис. 1).

Координаты точек, в которых производился замер температуры, определялись по формуле: X = (H + h + l) – (A + L), где H – расстояние от нижней кромки нажимного кольца до верхней кромки контактных щек; h – высота контактной щеки; l – расстояние от верхней кромки кожуха до нижней кромки нажимного кольца; L – длина трубки; A – расстояние от верха трубы до верхней кромки кожуха. Термо ЭДС измеряли самопишущим электронным потенциометром КСП-06 при скорости диаграммной ленты 60 мм/ч. Замер температуры проводили при опускании и подъеме термозонда по высоте электрода с выдержкой в каждой измеряемой точке до установления равновесия, но не менее 10 мин. За начало отсчета принята нижняя кромка контактных щек. Исследования температурных зон проводили при дискретном изменении мощности в интервале 50-55 МВт и величине тока, равной в среднем 90-100 кА. Замеры тепловых полей проводили после работы печи на заданном электрическом режиме не менее 1 суток.

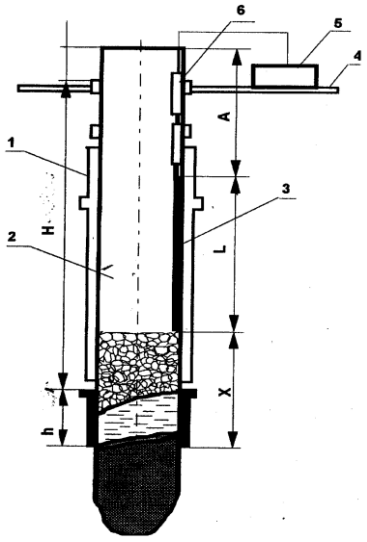


Рис. 1 – Схема расположения термопар при исследовании температурных полей электродов: 1 – несущий цилиндр; 2 – электрод; 3 – труба с термопарой; 4 – электродная площадка; 5 – потенциометр; 6 – защитные уголки.

Основные результаты исследований. Результаты исследований тепловых полей электродов печей РПЗ-63 Никопольского завода ферросплавов при выплавке ферросиликомарганца (а) и ферромарганца (б), работающих на мощности 52-55 МВт и токе электрода 95-100 кА приведены на рис. 2.

Сравнительный анализ распределения температурных зон и формы изотермических поверхностей в электроде печи РПЗ-63, выплавляющей ферромарганец с аналогичными данными для прямоугольных ферросиликомарганцевых печей РПЗ-63 (рис. 2) показывает, что основные закономерности распределения температурных полей в прямоугольных самообжигающихся электродах печей типа РПЗ-63 сохраняются вне зависимости от вида выплавляемого сплава, способа выплавки и мощности печи. Форма изотермических поверхностей, ограничивающих зоны плавления и коксования электродной массы имеет как выпуклый, так и вогнутый характер. Кривизна поверхности в продольном направлении (по большей оси) несколько больше, чем в поперечном. Выпуклый характер изотермической поверхности верхней зоны коксования, полученный при исследовании электродов ферромарганцевых печей, свидетельствует, что доля «джоулевого» тепла при коксовании электродной массы несколько меньше тепла, поступающего из ванны печи. Это объясняется сравнительно небольшим размером прямоугольных электродов по малой оси.

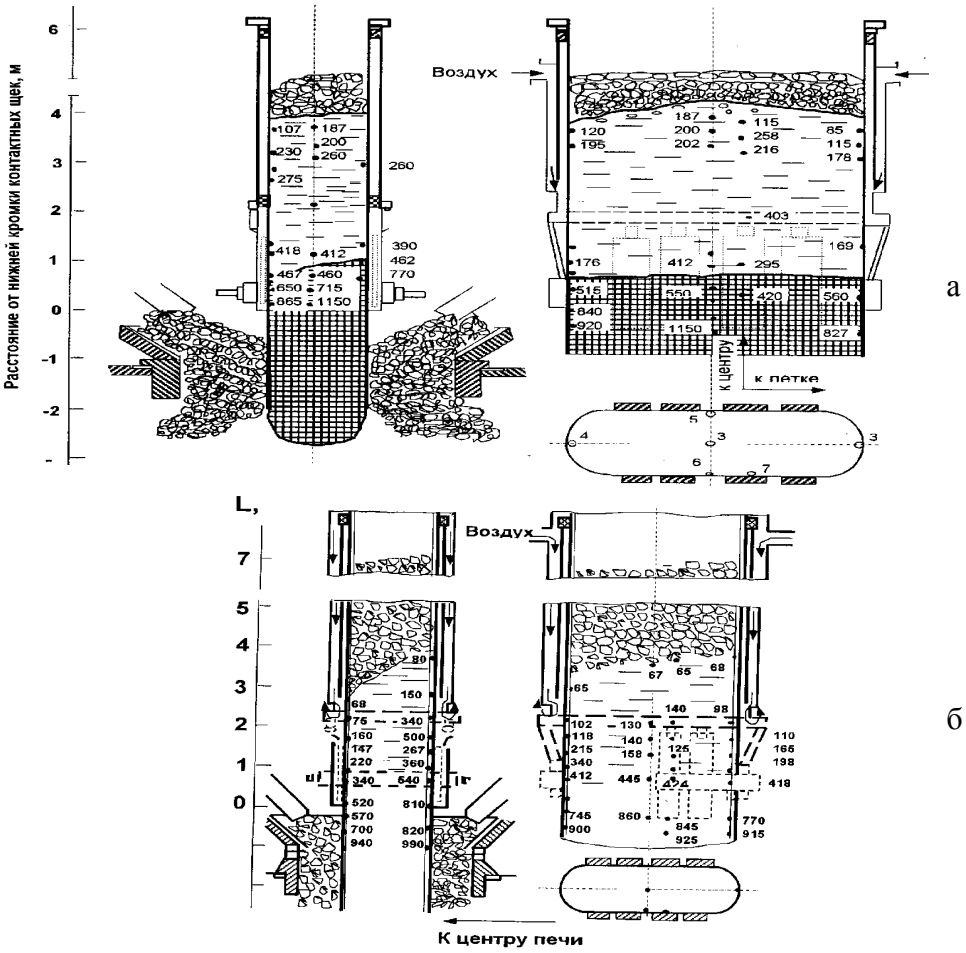


Рис. 2 – Температурное поле электрода печи РПЗ-63 при: а – выплавке ферросиликомарганца; б – ферромарганца.

Изотермическая поверхность нижней части зоны коксования (изотерма 600 °С) имеет слегка выпуклый характер. Кроме того, температура центральной части электрода ниже зоны коксования увеличивается с большей скоростью, чем у периферии. По-видимому, в скоксованном угольном блоке электрода на распределение температур в большей степени сказывается охлаждающее действие непрерывно загружаемой шихты, а также тепла, поступающего по электроду из ванны печи. На температуру периферийных слоев электрода в значительной мере оказывают влияние условия контактирования и охлаждения контактных щек. Вблизи верхней кромки щек разность температур между центром и поверхностью электрода может достигать 100 °С и более. По-видимому, в этом случае происходит отвод тепла по кожуху [2].

Одной из наиболее важных особенностей распределения температурных зон является явно выраженный наклон изотерм начала коксования электродной массы, при этом сторона электрода, обращенная к электроду одноименной фазы, является более горячей, что характерно также и для ферросиликомарганцевых прямоугольных печей. В отдельных случаях перепад температур достигает 200-250 °С и более, что является крайне нежелательным явлением, способствующим развитию расслоения (седиментации) компонентов электродной массы, и, как следствие, ухудшению эксплуатационной стойкости рабочего конца электрода. Необходимо, по-видимому, внести незначительные изменения в конструкцию систем обдувки с целью получения возможности более интенсивно обдувать «горячую» сторону электрода, что позволит уменьшить или ликвидировать асимметрию теплового поля электрода.

Наиболее важным признаком надежности самообжигающегося электрода является уровень зоны начала коксования (изотермы 400-600 °С). Проведенные исследования свидетельствуют, что у печей РПЗ-63 при выплавке углеродистого

ферромарганца на мощности 52-55 МВт зона коксования находится на 350-450 мм выше нижней кромки контактных щек, в отдельных случаях – ниже. Такое положение зоны коксования можно считать практически оптимальным, хотя при увеличении мощности печи может возникнуть необходимость разработки мероприятий, позволяющих повысить уровень зоны коксования.

Электропечи фирмы «Танабэ-какоки» (Япония), с тремя самообжигающимися электродами диаметром 2000 мм установлены на Никопольском заводе ферросплавов, постоянно требуют решения задач обеспечения надежности печного оборудования, в частности, самообжигающихся электродов. Установленная мощность трансформатора печи РКГ-75 составляет 81 МВА, фактическая же рабочая мощность равна 45 МВт, проектная производительность 90 тыс. т в год.

Механизм гидроподъема и перемещения электрода гидравлический (два цилиндра), опускание электрода под собственным весом. Для предотвращения поперечного смещения электрода установлены направляющие ролики. Рабочее давление в цилиндре 140 кг/см^2. Механизм перепуска электрода представляет гидравлически приводимую систему с двумя фрикционными стальными лентами. Верхняя фрикционная лента поддерживается 4-мя гидроцилиндрами. Зажатие электрода фрикционными лентами производится гидроцилиндрами с усилием 50 т. Рабочее давление в цилиндре 112 кг/см^2, ход – 15 мм. Скорость закрепления фрикционных лент 1000 мм/мин.

Управление перепуском может быть ручное и автоматическое, величина разового перепуска 10 мм. К особенностям конструкции печи РКГ-75 относится также зажимное устройство электрода, представляющее собой конусную зажимную систему. Наружная сторона контактной щеки электрода и кольцо, окружающее контактные щеки выполняются конусными. При перемещении вверх или вниз конусного кольца посредством гидромотора контактные щеки закрепляются или ослабляются относительно электрода (рис. 3). Усиление зажатия контактных щек идет последовательно: гидромотор, редуктор, цилиндрическое прямозубное колесо, приводной вал, звездочка, цевочное зубчатое колесо, звездочка, подъемный и спускающий вал конусного кольца, конусное кольцо, контактные щеки электрода (рис. 3) [3].

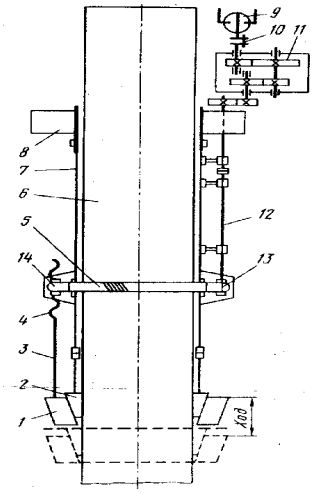


Рис. 3. Схема работы зажимного контактного устройства**:** 1 – конусное кольцо; 2 – контактные щеки; 3 – подъемно-опускающий вал; 4 – винт; 5 – зубчатое колесо; 6 – электрод; 7 – несущий цилиндр; 8 – кольцо несущего цилиндра; 9 – гидромотор; 10 – муфта; 11 – редуктор; 12 – приводной вал; 13, 14 – звездочки.

Результаты выполненных исследований по определению температурных полей электродов свидетельствуют, что при работе печи на мощности 42-45 МВт, рабочем токе 145-150 кА и среднем расходе электрода 550 мм/сутки изотерма коксования имела вогнутый характер и находилась на уровне +550 и +200 мм с горячей и холодной стороны соответственно. Высота столба расплавленной массы (100-350 °С) достигает 1,5-2,0 м, а изотерма размягчения (70-100 °С) находится на уровне 1,3-2,3 м выше

нижней кромки контактных щек. Контактные щеки оказывают весьма значительное охлаждающее воздействие на электрод, в связи с чем ниже зоны коксования перепад температур на участках, находящихся в контактных щеках и между ними, достигает 100-120 °С (рис. 4). Температура подсводового пространства в районе электродов достигает 1000-1100 °С. Относительно низкое положение зоны коксования требует строгого соблюдения режимов перепуска электродов (по 100-200 мм три раза в сутки) и, соответственно, режимов обдувки в различные периоды времени года, обеспечения высокого качества сварных швов кожуха, равномерности загрузки электродной массы. Высокая надежность работы электродов печи РКГ-75 обеспечивается применением кожуха листовой стали толщиной 4 мм. Для повышения зоны коксования была рекомендована, освоена и внедрена качественно более теплопроводная электродная масса, содержащая карбид кремния [3].

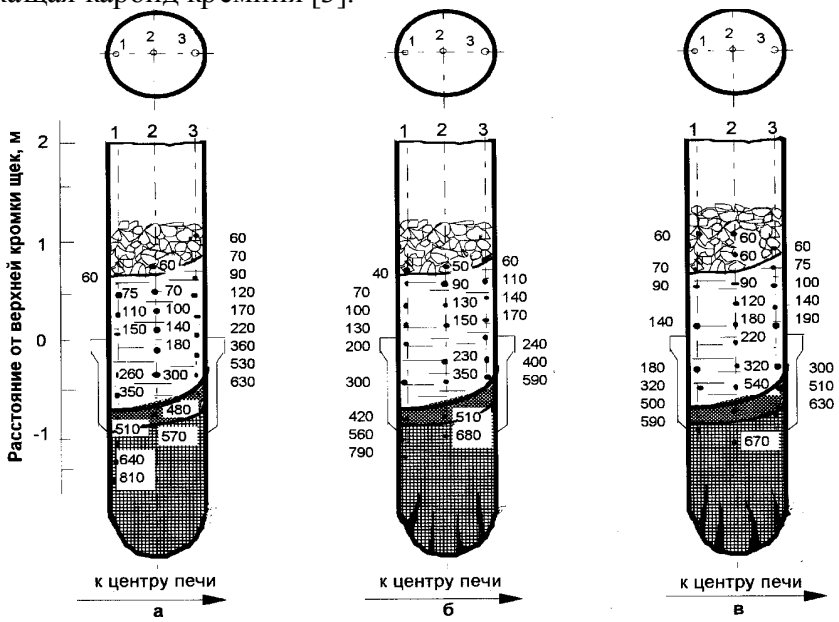


Рис. 4 – Температурные поля электродов трехэлектродной электропечи РКГ-75, выплавляющей ферросиликомарганец.

Практика эксплуатации рудовосстановительных электропечей последних лет свидетельствует, что частые ограничения предприятий в электроэнергии вынуждают их снижать, а иногда и вовсе останавливать электрометаллургические агрегаты на некоторое время. Это обстоятельство весьма негативно сказывается на эксплуатационной стойкости самообжигающихся электродов, так как около 80 % их обрывов происходит после «горячих» и «холодных» простоев и термических напряжений, возникающими в теле электрода при длительной остановки печи. В период остановки печи скорость охлаждения наружной поверхности электрода достигает 160-180 °С в час, что в 8-10 раз превышает допустимые скорости охлаждения при производстве прессованных угольных и графитированных электродов, что приводит к возникновению значительно большего градиента температур по сечению, чем тот, который существовал в работающем электроде. Когда возникающие термические напряжения превышают предел механической прочности материала электрода, в поверхностном слое образуется трещина.

При включении печи под токовую нагрузку резко возрастает коэффициент термического расширения, и зазор между трещинами увеличивается. Площади раздела трещины становятся местом дополнительного электрического сопротивления, где выделяется значительное количество тепла. Температура в месте контакта возрастает. Происходит интенсивное окисление углеродных компонентов, выходящих на поверхность раздела. При наборе токовой нагрузки после остановки печи электроды также, как правило, обрываются, период выхода печи на полную мощность затягивается, а производительность уменьшается [1, 2].

Существовала практика медленного набора мощности после длительного простоя печи, с целью предотвращения резкого термического удара. По нашему мнению этот прием не оказывает существенного влияния на стойкость электрода. При включении печи после простоя электрический ток, проходя по поверхностным слоям электрода, разогревает их и, тем самым, снимает возникающие термонапряжения. Однако если в электроде в период простоя образовались трещины, то замедленный разогрев только отдаляет обрыв электрода, но не предотвращает его.

На ПАО «НЗФ» выполнены исследования и определены величины температурного перепада между центром и поверхностью электрода в период остановки печи и последующего набора мощности. Градиент температур при нерегулируемом режиме остановки печи достигает 200-400 °С (рис. 5).

С целью предотвращения обрывов, связанных с остановками и длительными простоями, разработан и внедрен способ подготовки электродов к отключению печи, в основу которого положен принцип плавного охлаждения поверхности электрода путем снижения токовых нагрузок. За 2-3 сут. до остановки печи электроды путем уменьшения или прекращения перепуска укорачиваются на 400-500 мм, за 6-8 ч токовые нагрузки плавно уменьшаются до 20-30 % от номинальных, производят перепуск электродов и отключают печь.

Такой режим позволил с одинаковой скоростью охладить центр и поверхность электрода на 200-300 °С, переместить зону, наиболее подверженную трещинообразованию, под свод печи, т. е. снизить скорость дальнейшего охлаждения. В конечном итоге максимальный температурный перепад не превышал 200 °С, что значительно повысило стойкость электродов. После внедрения разработанного режима на 16 электропечах (78 электродов) количество обрывов сократилось на 47,7 %, за счет чего повышена производительность и снижен расход электроэнергии (рис. 5).

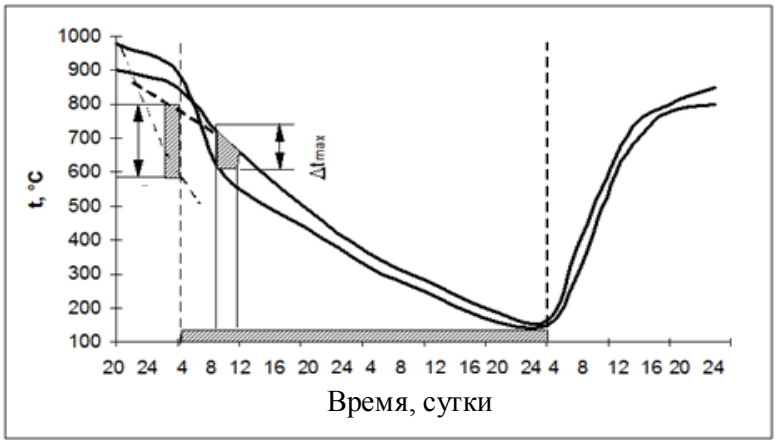


Рис. 5. Изменение температуры в самообжигающемся электроде печи РПЗ-63 после ее остановки.

Необходимость моделирования на ПЭВМ электрических и тепловых полей самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей возникает как на стадии их проектирования, так и при отработке и оптимизации технологий в процессе работы. С этой целью разработаны алгоритмы и программный комплекс, позволяющий моделировать тепловые поля ферросплавных печей. Программа написана на алгоритмическом языке Турбо-Паскаль и С++ и не требует использования каких-либо специальных системно зависимых средств на всех этапах ее работы [4, 5, 7].

Построению математической модели предшествовала формулировка решаемых задач в векторной форме с учетом влияния основных технологических, электрических и конструктивных параметров. В основу модели положено уравнение распространения тепла в электроде с учетом влияния различных факторов. Моделям сопоставлены их численно-аналитические аналоги, обладающие точностными свойствами,

аналитической и вычислительной простотой численных решений, хорошей технологичностью передачи информации между внутренними узлами сеточной области и границей, где заданы условия однозначности. Для построения адекватных и экономичных алгоритмов решения системы дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих тепловые поля электрода, применялись конечно-разностные методы и метод расщепления по пространственным переменным Писмана-Рекфорда, что позволило свести алгоритм к скалярным прогонкам и, тем самым, построить экономичные по количеству арифметических операций схемы.

При построении модели использовали уравнения и граничные условия, адекватно описывающие реальные процессы, протекающие в каждой температурной зоне электрода. Для зон твердой массы – уравнения теплопроводности, а для «жидкой зоны» использовали систему уравнений Навье-Стокса применительно к вязкой не сжимающей жидкости. Совокупность базисных задач, возникающих при анализе температурных полей электродов рудовосстановительных печей, допускает объединение уравнений, условий однозначности и их записи в стандартизированной форме:

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = A(Y)\nabla^2 Y + B(Y)\frac{\partial Y}{\partial y} + C(Y)\frac{\partial Y}{\partial x} + D(Y)\frac{\partial Y}{\partial z} + W,$$

где $Y = T_k,\ k = 1,2,3,\ldots$ – вектора искомых функций температур, упорядоченных по k-м зонам электрода; A(Y), B(Y), C(Y), D(Y) – известные функции, характеризующие физико-механические, теплофизические и электрические свойства электродной массы; W – векторы источников, характеризующих теплопередачу из печи, удельную теплоту коксования электродной массы, «джоулево тепло» электрического тока, тепло колошниковых газов, теплопередачу в окружающую среду и шихте, с охлаждающей водой, на нагрев и расплавление массы и т. д. На динамику процесса наложены начальные и граничные условия.

При анализе различных методов решения системы предпочтение было отдано методу расщепления по пространственным переменным, который позволяет построить компактную систему алгоритмов для реализации решения рассматриваемого класса задач, и допускает дополнение системы при увеличении количества влияющих на температурное поле факторов.

В основу программы положена идея структурного программирования с пошаговой детализацией решаемых задач и формирования ее структурных моделей. Отдельные фрагменты программы оформлены в виде функций-операторов, локализованных в одном месте программы, что удобно при внесении изменений в программу.

Средства комплекса программы позволяют вводить исходные данные, необходимые для расчета, анализировать и обрабатывать результаты, а также выдавать их в виде таблиц и рисунков. Разработанный комплекс программ автоматизированной системы температурного анализа может быть использован для выявления и прогнозирования рациональных условий формирования электродов.

Для идентификации процессов, протекающих в электродах, предложен метод, основывающийся на принципах решения обратных задач теплообмена, если по определенной информации о температурном или электрическом полях, известных из эксперимента, требуется восстановить какие-либо причинные характеристики. Проведена классификация наиболее характерных обратных задач теплообмена применительно к эксплуатации самообжигающихся электродов. Разработаны модели, алгоритм и программа решения граничных обратных задач теплопроводности (ОЗТ) применительно к идентификации процессов теплообмена в самообжигающемся электроде. Алгоритм обладает пошаговой регуляризацией, аттестован на аналитических решениях задач теории теплопроводности, достаточно просто обобщается на решение других классов обратных задач и может быть рекомендован в практику обработки и интерпретации данных теплофизических измерений применительно к идентификации процессов теплообмена в самообжигающихся электродах рудовосстановительных электропечей.

Обобщены результаты исследований микроструктуры и физико-механических свойств листового (2-4 мм) металла, используемого для изготовления кожухов непрерывных самообжигающихся электродов, нагреваемого до 1300 °С в окислительной и малоокислительной газовых средах в контакте с электродной массой. Исследовали также образцы, вырезанные из кожухов электродов рудовосстановительных электропечей при их остановках. С ростом температуры потери массы листового металла в окислительной атмосфере возрастают и при 1000 °С образцы практически полностью окисляются. Прочностные и пластические характеристики при этом также снижаются. Металл, нагретый в малоокислительной атмосфере незначительно окисляется при повышении температуры до 1200 °С [6, 8]

В отсутствии контакта с электродной массой при 800-900 °С в металле наблюдается рост зерна и частичное обезуглероживание. Значительному науглероживанию подвергаются образцы, нагретые в среде электродной массы. При 1250 °С структура металла соответствует перлиту. В металле кожуха самообжигающегося электрода печи РПЗ-63, отобранном в районе нижней кромки контактных щек, имеет место существенный рост зерна. На участке 0,5 м ниже щек металл сильно науглерожен. Исходная ферритная структура превращается в феррито-перлитную, что сопровождается повышением σ_B разрыву до 540-584 МПа. При этом значения δ снижаются на 3,2-5,2 %.

Исследованиями, на специально созданной установке, для механических испытаний образцов под токовой нагрузкой, определена температурная зависимость механических характеристик цельных и сварных образцов малоуглеродистых сталей от вида сварных швов. Установлено (таблица), что у металла, сваренного в «стык» временное сопротивление разрыву на 10-30 % меньше, чем у цельного образца.

Таблица – Механические характеристики цельных и сварных образцов при различных температурах (нагрев электрическим током)

Тип шва	Марка стали	Толщина листа, мм	σ, кг·с/мм^2 при температурах, °С		
			20	300	600
Контрольный, без сварного шва	Ст3сп	4,5	46,7	43,6	10,28
	Ст3кп	3,9	42,6	39,8	8,84
	Ст2пс	3,0	38,3	35,1	7,96
в нахлестку	Ст3кп	3,9	41,3*	29,2*	5,48*
в стык без зазора	Ст3кп	3,9	39,2*	31,5*	5,5*
	Ст3пс	3,0	37,5*	29,0*	7,5*
в стык с зазором 3 мм	Ст3сп	4,5	40,7*	33,5*	6,8*
в стык с зазором 10 мм, накладкой, тройной шов	Ст3сп	4,5	48,7	39,0	8,4

Примечание. * – Разрыв по сварному шву.

У образцов кожуха из Ст3сп, сваренных электродами типа АНО-4 в стык с накладкой, тройным швом с соблюдением всех технологических требований, механическая прочность на разрыв больше, чем у цельного образца.

Полученные результаты свидетельствуют, что технология наращивания секций кожуха (общая высота кожуха 15-20 м) имеет большое значение особенно для печей РКГ-75, где единственно допустимым типом сварного шва следует принять тройной.

Результаты выполненных исследований позволили разработать и внедрить в условиях ПАО «НЗФ» способ полуавтоматической сварки стальных кожухов самообжигающихся электродов сплошной и порошковой проволокой СВ-08.Г2С в среде СО2, что обеспечило высокую стабильность процесса сварки, повысить качество сварных соединений, увеличить стойкость электродов и значительно уменьшить трудоемкость операции наращивания кожуха [6].

Выводы. Выявлены закономерности распределения температур и характер расположения агрегатных зон самообжигающихся электродов электропечей РКЗ, РПЗ и

РКГ. Установлены и внедрены на ПАО «НЗФ» оптимальные режимы эксплуатации в период остановок печей, заключающиеся в обеспечении равномерного соотношения скоростей охлаждения центра и поверхности электрода, которые позволили сократить количество их обрывов, повысить производительность печей, снизить затраты электроэнергии и шихтовых материалов.

Разработаны алгоритмы и программы комплексного расчета на ПЭВМ тепловых полей самообжигающихся электродов в нестационарной постановке с учетом двух и трех пространственных измерений. Созданная математическая модель позволяет рассчитывать тепловые поля круглых и плоских электродов как на стадии проектирования печей, так и при оптимизации технологий в процессе работы. Программа, написанная на алгоритмическом языке Турбо-Паскаль и С++, оформлена в виде автоматизированной системы температурного анализа для ПЭВМ.

Проведены исследования листовой стали, используемой для изготовления кожухов электродов при нагреве в окислительной и малоокислительной газовых средах, в контакте с электродной массой при температурах до 1300 °С, а также образцов, вырезанных из кожухов электродов эксплуатируемых электропечей при их остановках. Установлено, что микроструктура и свойства стальных кожухов НСЭ при их формировании претерпевают существенные изменения и являются отражением сложных физико-химических процессов и температурных условий взаимодействия с электродной массой и окружающей средой.

Выполнен анализ условий и особенностей технологии наращивания кожухов электродов при использовании различных видов сварки; исследован и внедрен в условиях ПАО «НЗФ» способ полуавтоматической сварки кожухов самообжигающихся электродов сплошной и порошковой проволокой в среде углекислого газа, что обеспечило высокую стабильность процесса сварки, повышение качества сварных соединений, увеличение стойкости электродов и снижение трудоемкости операции наращивания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М. И. Самообжигающиеся электроды рудовосстановительных печей. – М.: Металлургия, 1984. – 248 с.

2. Кашкуль В. В., Гриншпунт А. Г., Люборец И. И. Передовой опыт эксплуатации рудовосстановительных электропечей. – М.: Металлургия, 1988. – 88 с.

3. Кашкуль В. В., Гриншпунт А. Г., Лысенко В. Ф. Исследование условий формирования электродов диаметром 2,0 м // В кн.: Физико-химические основы металлургии марганца. – М.: Наука. – 1983. – С. 178-182.

4. Гриншпунт А. Г., Шмукин А. А. Идентификация процессов теплообмена в самообжигающихся электродах рудовосстановительных печей // Известия РАН Металлы. – 1997. – № 6. – С. 29-33.

5. Гриншпунт А. Г., Шмукин А. А. Математическое моделирование тепловых полей при обжиге цилиндрического композитного сталь-углеродного электрода с внешним и внутренним источником тока // Доповіді Національної Академії Наук. – 1998. – № 3. – С. 114-121.

6. Люборец И. И, Лобовко А. Г., Гриншпунт А. Г. Повышение эксплуатационной стойкости самообжигающихся электродов путем полуавтоматической наварки кожухов // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 1998. – № 4. – С. 25-26.

7. Гриншпунт А. Г., Шмукин А. А., Гендин И. В. Математическое моделирование температурных полей самообжигающихся электродов рудовосстановительных печей в трехмерной нестационарной постановке // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1999. – № 5. – С. 27-31.

8. Гриншпунт А. Г., Гасик Л. Н., Кашкуль В. В. О стойкости стальных кожухов самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей // Сталь. – 1995. – № 11. – С. 22-26.

РОЗДІЛ 3

НАУКОВІ ОСНОВИ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТРОСТАЛІ

Научные основы современных технологий производства электростали

The fundamentals of new technologies in electrosteel production

УДК 669.187.28

ОБОСНОВАНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ РЕСУРСНО-СЫРЬЕВОЙ КОНЦЕПЦИИ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ, РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОСТАЛИ НА УСТАНОВКЕ ЭЛЕКТРОПЕЧЬ – КОВШ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЩЕЛОЧНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА – ПЕГМАТИТА ВЗАМЕН ИМПОРТНОГО ПЛАВИКОВОГО ШПАТА

В.Н.Корниевский, А.И.Панченко, И.Н.Логозинский, А.С.Сальников,
С.Л.Касьян, П.А. Шибеко, С.Л.Мазурук, А.В.Яковицкий
ПАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь»
М.И.Гасик, А.П.Горобец, А.Н.Овчарук, Ю.С.Пройдак
Национальная металлургическая академия Украины

«…Основная и решающая часть научного знания – факты и их крупные и мелкие эмпирические обобщения. Научные теории и гипотезы не входят, несмотря на их значение в текущей работе, в основную и решающую часть научного знания. Основное значение гипотез и теории – кажущееся»

академик В.И.Вернадский[x)]

1. Актуальность работы. Действующая на ПАТ «Днепроспецсталь» сквозная технологическая схема производства электростали широкого марочного сортамента включает базовые металлургические стадии: 1) выплавку металла-полупродукта в ДСП-60 с выпуском его в сталеразливочный ковш с присадкой науглероживателя, комплексных раскислителей, смеси твердых шлакообразующих материалов ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат); 2) практически полное скачивание сформировавшегося в ковше шлака и 3) последующую обработку металла на УПК-60 с присадкой в ковш ТШМ-2 (известь + плавиковый шпат) раскислителей, легирующих при соблюдении разработанных параметров рафинирования стали. Металл, прошедший обработку на УПК, подвергается вакуумированию в ковше в камерном вакууматоре с последующей разливкой по изложницам с получением слитков развесом 4,6 и 6,0 т [1].

Особенностью и одним из основных недостатков действующей технологии производства электростали является применение при обработке металла-полупродукта в составе ТШМ-1 и ТШМ-2 импортного и дорогого плавикового шпата.

Кроме высокой стоимости плавикового шпата (точнее импортного флюоритового концентрата), его применение в технологии на стадии ковшевой обработки и на установке УПК имеет ряд недостатков, анализ которых приводится ниже. Импорт плавикового шпата обусловлен отсутствием промышленной разработки разведанных его месторождений в Украине. Вместе с тем, по разведанным ресурсам полевого шпата Украина входит в первую десятку стран, занимая в этом ряду шестое место: Россия, КНР, ЮАР, США, Мексика, Украина и др.

Из разведанных месторождений плавикошпатовых руд Государственным балансом учтены запасы на двух месторождениях – Покрово-Киреевском (Донецкая обл.) и Бахтинском (Винницкая обл.) [2]. Богатые участки руды содержат от 73,5% до 83,1% CaF_2 – природного минерала флюорита. В обычных плавикошпатовых рудах содержание CaF_2 изменяется в пределах от 38 до 71% при среднем 63,9%. Наряду с относительно низким качеством плавикошпатовых руд, отсутствие промышленной

[x)] Вернадский В.И. Научная мысль как планетарное явление. – М.: Наука. – 1991. (С.95).

добычи на указанных выше месторождениях, обусловлено сложностью гидро- и инженерно-геологических особенностей залегания рудных тел.

Промышленная разработка месторождения руд затруднена из-за наличия выявленных нескольких напорных водоносных горизонтов, зон разломов кристаллического щита, нестойких карбонатных пород, а также протекания над залежами плавикошпатовой руды на Покрова-Киреевском месторождении руды реки Грузки Елани [2]. Изложенное выше свидетельствует, что, несмотря на разведанные и взятые на учет Государственным балансом запасы плавикового шпата добыча плавиковошпатовой руды не производится.

Известно, что плавиковый шпат (руда, концентраты) широко применяются в металлургических производствах и в ряде других отраслей промышленности. Фторид кальция (CaF_2) является в ряде случаев незаменимым компонентом сварочных флюсов, некоторых флюсов ЭШП, керамики, при производстве плавиковой кислоты и др. Потребность в плавиковом шпате многих отраслей промышленности химических производств системно повышается и соответственно увеличивается добыча плавикошпатовых руд в странах, располагающих месторождениями этой руды.

В сталеплавильном производстве плавиковый шпат является практически обязательным компонентом в составе твердых шлакообразующих материалов, применяемых при внепечной обработке стали на установках электропечь-ковш.

Причем роль CaF_2 в составе формирующихся рафинирующих шлаковых расплавов связывают не только как понижающего при прочих равных условиях вязкость шлаков, но и не совсем обосновано как повышающего степень десульфурации стали, особенно при внепечных способах ее обработки. Не однозначное отношение исследователей роли фторида кальция в составе шлаковых расплавов при раскислении стали и фторсодержащих компонентов, образующихся в условиях высокотемпературных процессов десульфурации и раскислении стали. К числу дискуссионных относится и влияние CaF_2 на электрическую проводимость и выбор электрических режимов работы дуговых электросталеплавильных печей и рафинировочных установок «электропечь-ковш».

Обобщение и анализ ретроспективных литературных данных по оценке влияния фтористого кальция на процессы раскисления, десульфурации стали широкого марочного сортамента, пылегазообразование, наряду с результатами теоретических и экспериментальных исследований, позволили бы разработать новые концептуальные подходы к электросталеплавильным процессам с заменой плавикового шпата при производстве стали минеральным сырьем пегматитом – щелочным алюмосиликатом, запасы которого в недрах Украины оцениваются десятком миллионов тонн.

2. Термодинамическое исследование массообменных реакций в бесфторидкальциевых и фторидкальциевосодержащих высокоосновных шлаковых системах. Объектом компьютерного моделирования фазовых равновесий в системах «шлаковый расплав – газовая фаза» были принятые две модельные системы [1]: бесфторидкальциевая оксидная система А (55% CaO – 35% Al_2O_3 - 10% SiO_2) и фторидкальциевая система Б (50% CaO – 20% Al_2O_3 - 10% SiO_2 – 20% CaF_2).

Термодинамический расчет равновесия реакций в системах А и Б производили[x)] с использованием баз данных «Fast Sage» версия 5.2. Определение равновесного состава жидких и твердых фаз в тернарной системе Б рассчитывали с учетом всех возможных компонентов и растворов. Расчеты фазовых равновесий для шлаковых систем А и Б выполнены методом минимизации свободной энергии в температурном интервале 1300-1700°С при давлении 1 атм. Установлено, что шлаковая система А кристаллизуется с образованием алюминатов кальция, а Б – находится в равновесии с первичной фазой CaF_2 и до 1700°С имеет двухфазную структуру.

---

x) Компьютерное моделирование фазовых равновесий в шлаковых системах А и Б выполнено с участием д.т.н., проф. М.М.Гасика.

В газовой фазе были учтены компоненты, для которых парциальные давления превышали 10^{-25} атм. (элементы, оксиды, фториды и оксифториды). Из всего множества компонентов в равновесной газовой фазе системы А отобраны 10 химсоединений, а системы Б-двадцать. В бесфторидной системе А наиболее высокое парциальное давление установлено для компонента $SiO_{газ}$ $3{,}52\cdot10^{-9}$ и $1{,}2\cdot10^{-7}$ при 1600°С 1800°С соответственно.

Для системы Б парциальные давления газообразных компонентов оказались на несколько порядков выше (табл. 1).

Таблица 1 – Парциальные давления компонентов в газовой фазе шлаковой системы Б при 1600 и 1800°С (отн.)

Соединение	CaF_2	$OAlF_2$	AlF_3	AlF	SiF_4	$OSiF_2$	SiO
P_i, 1600°С	$1.05\cdot10^{-3}$	$3{,}60\cdot10^{-4}$	$3{,}74\cdot10^{-5}$	$1{,}4\cdot10^{-5}$	$5{,}01\cdot10^{-8}$	$6{,}22\cdot10^{-9}$	$3{,}52\cdot10^{-9}$
P_i, 1800°С	$1.06\cdot10^{-2}$	$5.61\cdot10^{-3}$	$5.65\cdot10^{-4}$	$2.14\cdot10^{-4}$	$9.38\cdot10^{-7}$	$1.8\cdot10^{-7}$	$1.2\cdot10^{-7}$

Из данных таблицы 1 следует, что парциальное давление газообразных компонентов CaF_2, оксифторида алюминия $OAlF_2$, фторидов алюминия AlF_3, AlF существенно выше SiF_4 как при 1600, так и 1800°С. Следует отметить, что CaF_2 активно взаимодействует с влагой атмосферы по реакции [4]

$$CaF_2 + H_2O = CaO + 2HF \qquad (1)$$

$$\lg K_1 = \lg \frac{P^2_{HF}}{P_{H_2O}} = \frac{14500}{T} + 6{,}38.$$

Газообразный фторид SiF_4 взаимодействует с H_2O также с образованием HF.

Фтористый водород HF, как и CaF_2, SiF_4 и др. фториды являются весьма вредными соединениями, поэтому в зарубежной сталеплавильной практике активно ведутся лабораторные и опытно-промышленные поисковые работы по выплавке и рафинированию стали без использования в шлаковых системах плавикового шпата или с ограниченным его содержанием.

Результаты термодинамического моделирования использованы при уточнении механизма изменения химсостава шлаковых фторидкальциевых оксидных шлаковых систем при выборе составов смесей твердых шлакообразующих материалов с заменой плавикового шпата другими не содержащими CaF_2 или с существенно ограниченным его количеством.

3. Влияние CaF_2 на активность закиси железа в шлаке и содержание кислорода в металле. На основании результатов теоретических разработок и данных статистической обработки опытно-промышленных плавок углеродистой хромистой электростали Н.М.Чуйко [5] установил, что с увеличением содержания CaF_2 в шлаках от 0,5% до 5% повышается концентрация кислорода в стали, что следует из приведенной ниже табл. 2.

Таблица 2 – Влияние содержания CaF_2 в шлаке на концентрацию кислорода, растворенного в стали [5, 6]

Количество плавок стали ШХ15 в печи ДСП-60	46	27	14
Содержание (CaF_2), $\frac{мин.-макс.}{среднее}$, % масс.	$\frac{0{,}5-2{,}0}{1{,}2}$	$\frac{2{,}0-4{,}0}{3{,}0}$	более 5
Содержание кислорода в стали, [O], % масс.	0,0023	0,0027	0,0031

Выявленную взаимосвязь Н.М.Чуйко [4] объяснил тем, что «… фторид кальция резко снижает растворимость окислов железа в шлаке». Установлена химическая зависимость коэффициента закиси железа в шлаке $f_{(FeO)}$ от содержания (CaF_2)

$$f_{FeO} = 1 + 5.18 \cdot 10^{-2}(\%CaF_2) + 6.32 \cdot 10^{-3}(CaF_2)^2.$$

Величина $\alpha_{(FeO)}$ в шлаках с менее 2,5% CaF_2 в 1,5-2,0 раза ниже, чем в шлаках с 5-10% (CaF_2). Два вывода сделанные Н.М.Чуйко по результатам анализа данных статистической обработки опытных плавок стали: «… не следует злоупотреблять плавиковым шпатом для разжижения шлака и особенно перед выпуском стали и 2. – Шлаки содержащие CaF_2 должны тщательно раскисляться, так чтобы (FeO) в шлаке было менее 0,2%».

4. Анализ влияния CaF_2 на процесс десульфурации стали. Следует особо отметить, что вопросы влияния CaF_2 на процессы десульфурации стали продолжают оставаться дискуссионными. В ряде ретроспективных исследований содержатся выводы, что CaF_2 в печных и ковшовых шлаках, повышая их основность, увеличивает при прочих равных температурных условиях и кинетических характеристик шлаковых расплавов степень десульфурации стали. Н.М.Чуйко [5], вероятно впервые в отечественной литературе по физикохимии электросталеплавильных процессов, теоретически и экспериментально показал, что коэффициент десульфурации стали высокоосновными шлаками с повышенным содержанием CaF_2, не растет, а снижается. Этот вывод [5] подтвержден также данными статистической обработки опытных плавок стали, выплавлявшихся в ДСП-60 завода «Днепроспецсталь».

Статистическая обработка была выполнена для данных промышленных плавок двух групп стали с различным содержанием CaF_2: (менее и более 4%) и содержанием суммы $\sum$(%CaO+%MgO) менее 65% и более 65%. Результаты статистического анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Взаимосвязь коэффициента десульфурации электростали L_S, содержание (CaF_2) и суммы оксидов шлака (%CaO+%MgO) [6]

Содержание (CaF_2) в шлаке, % масс.	Значение коэффициента $L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]}$	
	$\sum$(%CaO+%MgO)<65	$\sum$(%CaO+%MgO)>65
менее 4%	96 (17 плавок)	67 (19 плавок)
более 4%	81 (6 плавок)	53 (8 плавок)

Снижение десульфурирующей способности печных (ковшевых) шлаков с повышением содержания (CaF_2) объяснено влиянием его на повышение активности (FeO), в т.ч. в соответствии с реакцией десульфурации

$$(CaO) + [FeS] = (CaS) + (FeO)$$

$$K_S = \frac{(\%CaS)\cdot(\%FeO)}{(\%CaO)\cdot[\%FeS]}.$$

Тогда $$L_S = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \left(K_S \cdot a_{(CaO)}\right) / a(FeO).$$

Проведенные А.Ю.Павловым тщательные экспериментальные исследования в ИМет им. А.А.Байкова АН СССР позволили авторам [6] заключить, что «… фторид кальция не является десульфуратором стали».

Ю.В.Латаш, Ф.К.Биктагиров и А.Е.Воронин [7] установили, что серопоглотительная способность шлака АНФ-6 и шлаков близких к насыщению оксидом кальция (CaO = 45-50%) в системе $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ и содержащих до 10% CaF_2 и до 5% MgO выше сульфидной емкости флюса оксидно-фторидкальциевых шлаков. Отмечено, что сульфидная емкость шлаков АНФ-29, АНФ-32, АНФ-34, несмотря на содержание в них 10-15% SiO_2, выше, чем у широко распространенного

шлака АНФ-6. Для этих четырех шлаков при 1600°С величина C_S в среднем равна 1,1, 1,25, 1,3 и $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Функции CaF_2 заключаются в ускорении ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и снижении его вязкости. Поэтому применение плавикового шпата обеспечивает выигрыш во времени обработки стали и обусловлен не столько термодинамическими факторами, а в основном термокинетикой процесса. Влияние содержания CaF_2 на температуру ликвидус системы CaO-SiO_2-CaF_2 иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1. Повышение количества CaF_2 в шлаке от 5% до 20% снижает температуру ликвидус шлаков от ~ 1750°С до 1550°С.

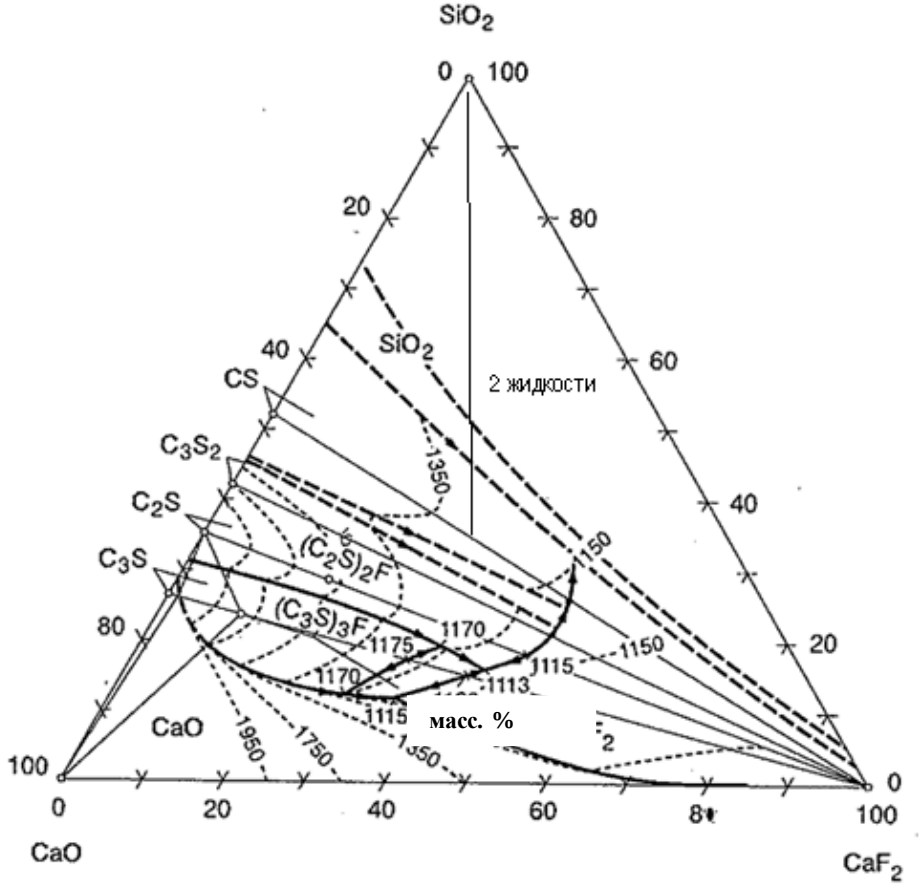


Рис. 1 – Поверхность ликвидус тернарной системы CaO-SiO_2-CaF_2 [8].

Анализ зарубежных исследований в области выбора шлаковых систем для производства стали в кислородных конвертерах, дуговых электропечах и при внепечной обработке металла твердыми шлакообразующими материалами свидетельствует, что одним из перспективных направлений являются смеси, не содержащие плавиковый шпат или с ограниченным его количеством [9, 10].

В работах В.И.Явойского [11], Н.М.Чуйко [5] и др. исследователей отмечается термодинамическая возможность, экологическая и экономическая целесообразность в составе смесей для десульфурации металла применения разжижающих натрийсодержащих материалов: карбонат Na_2CO_3, силикаты натрия при рациональном отношении $Na_2O : SiO_2$, природные минералы: нефелин К $Na_3[AlSiO_4]_4$, сильвин KCl и др.

Ниже приведены термодинамические данные о взаимодействии паров кальция и натрия с серой, растворенной в железе:

$$Ca_г + [S]_{Fe} = CaS_{тв}^{x)}; \qquad \Delta G_T^0 = -570200 + 171.0 \cdot T, \quad Дж/моль,$$

$$\lg K_{CaS} = \lg\left[\frac{a_{CaS}}{P_{Ca}\cdot[\%S]f_S}\right] = \frac{29806}{T} - 8{,}92;$$

$2Na_{г} + [S]_{Fe} = Na_2S_{ж}$; $\quad \Delta G^0_T = -288670 + 78.30\cdot T$, Дж/моль,

$$\lg K_{Na_2S} = \lg\left[\frac{a_{Na_2S}}{P^2_{Na}\cdot[\%S]f_S}\right] = \frac{15190}{T} - 41{,}2.$$

При средней температуре сталеплавильных процессов (1873 К) $\Delta G^0_{1873}(CaS) = -249060$ Дж/моль и $\Delta G^0_{1873}(Na_2S) = -141610$ Дж/моль[x)]. Таким образом, натрий, хотя и с меньшей термодинамической вероятностью, но как и кальций, может характеризоваться как элемент, который при определенных термодинамических условиях может проявлять десульфурирующую способность.

Проведение теоретических и научно обоснованных исследований составов смесей твердых шлакообразующих материалов для внепечной обработки стали, сводящих к минимально возможным проявлениям отрицательных явлений и процессов, присущих использованию плавикового шпата, является актуальной задачей. Центральной идеей изложенного далее материала является промышленное освоение технологии внепечной обработки стали с переводом ее от использования импортного на отечественный сырьевой ресурс. Пионерным результатом в этом аспекте является разработанная концепция использования в составе смеси шлакообразующих материалов природного щелочного алюмосиликата – пегматита.

5. Структурно-минералогическая характеристика пегматита

Природное минеральное образование пегматит, образующийся при охлаждении и кристаллизации магмы, относится к одной из двух минералогических серий полевых шпатов[x)], а именно – щелочных алюмосиликатов, имеющих ряд структурно-минералогических признаков. По данным В.Эйтеля [12] возможна комбинация тетраэдров $[SiO_4]$ по всем пространственным направлениям. Комбинации $[SiO_4]$ сочетаются таким образом, что все ионы кислорода служат структурными мостиками, образуя трехмерный каркас. Такая структура должна быть электронейтральной, так как все химические валентности и заряды в ней полностью насыщены. Ион Al^{3+} может соединяться с ионами кислорода также с образованием тетраэдрического комплекса $[AlO_4]$, занимая в нем такое же положение, как и ион кремния Si^{4+} в тетраэдре $[SiO_4]$. При изоморфном замещении группы $[SiO_4]$ группами $[AlO_4]$ исходный кремнеземистый каркас превращается в каркас алюмосиликатов. При этом ион Al^{3+}, замещая позицию Si^{4+}, насыщает только три из четырех свободных валентностей кислорода. В алюмосиликатах простейшего типа $[(Al_2Si)O_4]\infty$ один щелочной ион металлов (Na^+, K^+) может с одним катионом Al^{3+} войти для нейтрализации новой алюмосиликатной структуры – щелочного алюмосиликата [12].

По определению А.Е. Ферсмана [13] «… пегматит не может рассматриваться как структуры или морфологическая разновидность гранитовой породы, - он является *генетическим типом*, образованным в ходе определенных этапов постоянного охлаждения гранитового расплава».

Выделяют определенные температурные интервалы кристаллизации магматического расплава. Застывание нормального гранита происходит при 1000°С (или даже 800°С), а конечной гранитной эвтектики – около 650-700°С.

---

x) Температура плавления Na_2S 978°С, CaS 2525°С.

xx) Пегматит – франц. Pegmatite от греч. Pegma, од.падеж pegmatite – скрепление, связь, нечто сплоченное. Широко применяется в керамической и др. отраслях промышленности.

На рис. 2 представлена детально исследованная топология полей кристаллизации системы Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 [12]. Обращает внимание положение изотерм пониженных температур слева от секущей диаграмму линии SiO_2-Na_2O-Al_2O_3 и существенное увеличение температур ликвидус от 1300°С до 1600°С справа от этой линии.

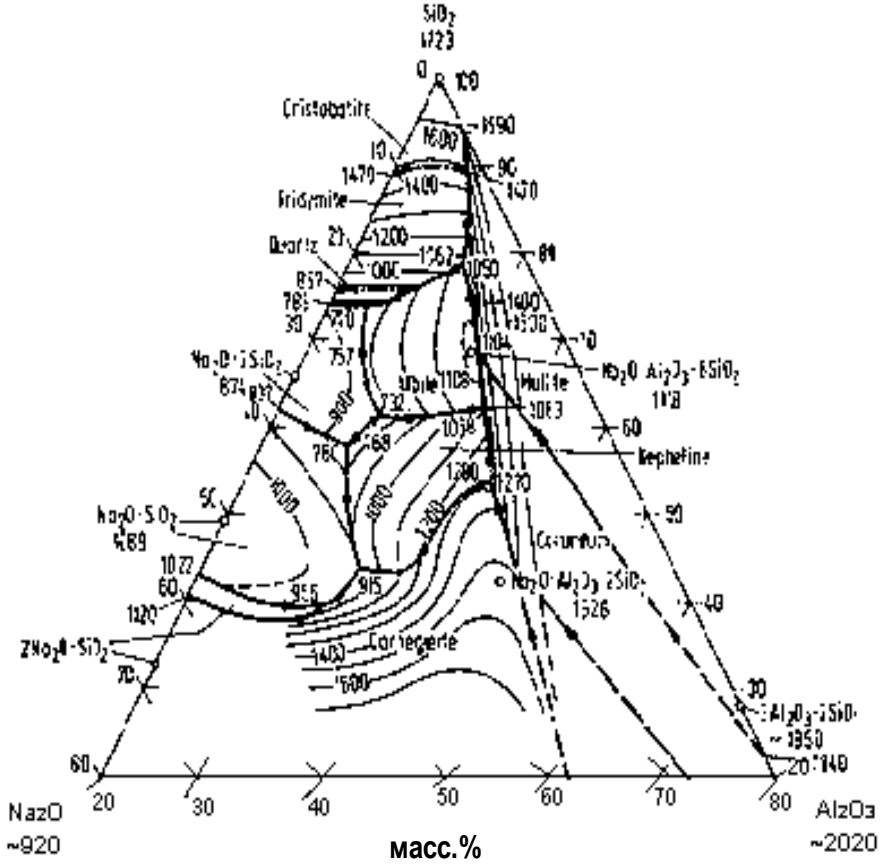


Рис. 2 – Тройная система окись натрия – глинозем – кремнезем [8].

Замещение структур с главным мотивом $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{4-}$ ионами натрия приводит к снижению температуры кристаллизации щелочных алюмосиликатов.

Микроструктура пегматита представлена твердыми растворами минералов щелочных алюмосиликатов (альбит $NaAlSi_3O_8$, ортоклаз $KAlSi_3O_8$ и др.) с вкраплениями свободного кварца, содержание которого может изменяться от 7-9% до 30-35%. За вычетом свободного кварца (~ 30%) легкоплавкая щелочная алюмосиликатная минеральная составляющая пегматита (твердые растворы) имеет примерный состав 65% SiO_2, 20% Al_2O_3 и 15% $\Sigma(\%Na_2O + \%K_2O)$, и находится в области низких температур концентрационного поля (инвариантная тройная точка Е 767°С).

О месторождениях пегматита. На территории Украины разведано 33 поля, тяготеющих к массивам гранитов различных составов и образуют накопления преимущественно в виде жильных тел мощностью 3-8 м. Пегматиты Октябрьского щелочного массива (район Приазовья) приурочены к месторождениям нефелиновых сиенитов [4] и образуют мощности рудных тел до 10 м. Запасы пегматита в недрах Украины составляют 8132,2 тыс.т, в том числе подтвержденные - 6567,2 тыс.т, из которых на одном из крупнейших месторождений «Балка Великого Табору» - свыше 1 млн.т.

6. Промышленное освоение технологии внепечной обработки на установке электропечь-ковш с использованием смеси твердых шлакообразующих материалов с пегматитом, как альтернативы плавиковому шпату. Промышленное освоение технологии внепечной обработки электростали на УПК проводили с использованием пегматита Елисеевского месторождения (Приазовье, Запорожская обл.) [13]. Пегматит фракции 20-90 мм, поставленный на ПАО «Днепроспецсталь», имел следующий химсостав, % масс. (ТУ У 14.5-22141296-001-2002):

SiO_2	в том числе свободный кварц	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	ППП
75,9	34,71	13,7	0,73	0,8	0,7	3,5	4,1	0,34

Опытные плавки стали проводились по сквозной технологической схеме: выплавка металла-полупродукта в ДСП-60, первая стадия обработки металла на выпуске из печи в ковш с применением ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат) со скачиванием первичного ковшового шлака; вторая стадия обработки стали на установке УПК с использованием ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат), последующее вакуумирование стали и разливка ее по изложницам.

Разжижающие свойства пегматита в шлаковых системах были обстоятельно исследованы при разработке промышленных технологий производства марганцевых ферросплавов [14,15].

Опытные плавки конструкционных и инструментальных сталей различных марок проводили по разработанной технологической инструкции ТИ-143-НА-29-14. Пробы шлаков отбирали при выпуске металла-полупродукта из печи, из ковша при обработке металла ТШМ-1 (известь + плавиковый шлак) и после окончания обработки стали на УПК ТШМ-2 по двум вариантам состава смесей: известь + пегматит + плавиковый шпат и известь + пегматит.

Данные об изменении содержания серы в пробах шлаков, отобранных при выпуске печи ДСП-60 по ходу технологии внепечной обработки металла приведены в табл. 4.

Практически на всех опытных плавках стали различного марочного состава использовали смеси ТШМ-2 (известь + пегматит + плавиковый шпат), при обработке стали на УПК на 4-х плавках применяли смесь ТШМ-2 известь + пегматит. Как следует из данных табл. 4 итоговая степень десульфурации стали опытных плавок практически, в том числе при обработке только известью и пегматитом, не отличалась от показателя десульфурации стали действующей технологии.

Представляет теоретический и технологический интерес анализ динамики изменения химического состава шлаков на первой и второй стадии внепечной обработки металла (табл. 5).

При анализе данных табл. 5 следует учитывать, что в ходе выпуска металла-полупродукта из печи ДСП-60 различное количество печного шлака от плавки к плавке попадало в ковш из-за отсутствия устройства, исключающего выход шлака с выпускаемым металлом. Наряду с этим при скачивании шлака, сформировавшегося в ковше при выпуске стали при обработке смесью ТШМ-1 (известь + плавиковый шпат + часть печного шлака), не всегда гарантировалось достаточно полное его удаление, что также оказывало влияние (хотя и не определяющее) на химсостав шлака на УПК, сформированного из смеси ТШМ-2. Так, высокое содержание MgO 19,5% в шлаке № 1 опытной плавки стали 5ХН2МФ, из-за частично поступившего при выпуске стали из печи печного шлака, оказало влияние на количество MgO в шлаке в начале обработки металла на УПК 17,1% (проба 2) и по окончанию обработки стали (12,1% MgO, проба 3).

---

x) Полевые шпаты Feldspat от немецк. фельд – поле и греч. cnate-пластина. Название из-за особенностей раскалываться на пластины по спайности.

Таблица 4 – Динамика содержаний серы (ppm) и степень десульфурации металла (η_S) на стадиях действующей и опытной технологий внепечной обработки стали

Марка стали	Обработка металла ТШМ в ковше при выпуске из печи			Обработка стали ТШМ на УПК			η_S итог. %
	$[S]_{нач.}$	$[S]_{кон.}$	η_S	$[S]_{нач.}$	$[S]_{кон.}$	η_S	
Действующая технология (известь + плавиковый шпат)							
ТШМ-1				ТШМ-2			
42ХМ9	340	200	41,1	200	50	75,0	85,3
52ХНС	220	110	50,9	110	60	45,5	72,7
42ХМ	340	140	58,8	140	40	71,4	88,2
45УС1	540	160	70,4	160	100	62,5	81,5
Средние показатели	360	153	55,1	153	63	65,85	81,9
Опытная технология							
ТШМ-1 известь + плавиковый шпат)				(ТШМ-2 известь + пегматит + пл. шпат)			
40Х	520	210	59,6	130	100	23,1	80,7
9Г2Ф	530	280	47,1	230	80	71,4	84,9
45Х2Н4М	330	100	69,6	100	70	30,0	78,8
50ХГФ	440	120	72,7	120	70	41,6	84,1
45У	350	120	65,7	120	60	50,0	82,8
(ТШМ-1 известь + плавиковый шпат)				(ТШМ-2 известь + пегматит)			
45У	560	200	64,3	200	90	55,0	83,9
30ХНЗМ	400	200	50,0	200		70,0	85,0
6ХГС-У2	430	120	72,1	120	70	41,6	83,7
14ХЕЗ	380	160	57,9	160	100	37,5	73,6

Влияние CaF_2 и основности на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологиq представлено в табл. 6.

Как следует из данных табл. 5 и приведенной ниже табл.6 отсутствует взаимосвязь между содержанием серы и фторидом кальция в шлаках как по действующей, так и опытной технологии внепечной обработки стали. Основность шлаков при обработке стали на УПК по действующей технологии была чрезвычайно высока (5,4 и 5,8), существенно превышая основность шлаков опытных плавок (3,8…2,7). При этом содержание серы в шлаках находилось в пределах 0,39-0,58% (действующая технология) и 0,33-0,38% (опытная технология).

Обращают внимание и более высокие значения оксидов Na_2O и K_2O, характеризующихся как активные дисульфиды чугуна, ферроникеля и др. сплавов. Из зарубежных литературных источников известно, что содержащие Na_2O вещества рассматривают как возможные материалы для десульфурации стали внепечными методами с целью замены плавикового шпата. Механизм влияния соединений щелочных металлов на процессы десульфурации стали предстоит дальнейшей разработке и экспериментальным исследованиям.

Таблица 5 – Химический состав шлаков при обработке стали на УПК по действующей и опытной технологиям (номера шлаков: 1 – на выпуске металла из печи; 2 – шлак начала обработки на УПК; 3 – шлак после опробования обработки металла на УПК)

Марка стали	Пробы	Массовая доля, %									Основность, % $B=\frac{\%CaO+MgO}{\%SiO_2}$
а) Действующая технология (конструкционные марки стали)											
42ХКМ	1	10,40	13,57	60,2	5,44	8,3	0,63	0,84	0,036	0,16	6,3
	2	9,80	9,93	61,2	3,96	12,6	0,43	1,61	0,007	0,11	6,6
	3	10,20	14,5	49,0	6,0	19,1	0,39	0,40	0,036	0,07	5,4
13ХНМ	1	8,80	12,0	58,5	5,70	12,9	0,98	0,65	0,032	0,14	7,3
	2	9,20	7,80	59,0	3,47	18,4	0,58	1,20	0,015	0,12	6,8
	3	10,80	9,20	57,7	5,32	15,6	0,58	0,76	0,009	0,005	5,8
б) Опытная технология (конструкционные марки стали)											
45ХН	1	23,3	19,4	40,7	7,5	6,58	0,77	0,82	0,04	0,11	2,1
	2	21,8	13,6	46,5	5,0	10,2	0,63	1,70	0,04	0,08	2,4
	3	19,8	19,1	46,2	7,9	5,4	0,38	0,59	0,05	0,12	2,7
18ХГТ	1	13,0	13,6	59,0	7,7	4,8	0,75	0,57	0,018	0,05	5,1
	2	17,3	12,5	58,0	5,6	4,4	0,42	0,71	0,006	0,16	3,7
	3	16,6	12,0	58,3	5,4	6,1	0,33	0,68	0,018	0,12	3,8
в) Опытная технология (инструментальные марки стали)											
5ХН2МФ	1	19,7	6,04	18,0	19,5	5,2	0,07	6,9	0,01	0,17	3,4
	2	20,9	9,7	35,7	17,1	5,7	0,12	4,7	0,11	0,24	2,5
	3	16,0	14,0	46,7	12,1	9,0	0,38	0,60	0,02	0,18	3,7
45Х2Н4М	1	9,1	18,0	57,3	6,3	8,0	0,64	0,40	0,03	0,13	7,0
	2	21,9	10,5	57,2	5,0	3,66	0,48	0,92	0,04	0,11	2,8
	3	18,7	18,5	45,2	8,6	7,32	0,36	1,0	0,01	0,11	2,9

Таблица 6 – Сравнительные данные влияния (CaF_2) и основности на содержание серы в шлаках действующей и опытной технологии

Технология	Действующая ТШМ-2, известь + CaF_2		Опытная ТШМ-2 известь + пегматит + CaF_2			
Марка стали	42ХКМ	13ХНМ	45ХН	18ХГТ	5ХН2МФ	45Х2НЧМ
Содержание (CaF_2), %	19,1	15,6	5,4	6,1	9,0	7,32
Содержание серы (S)%	0,39	0,58	0,38	0,33	0,38	0,36
Основность шлака $B=\frac{\%CaO+\%MgO}{\%SiO_2}$	5,4	5,8	2,7	3,8	3,7	2,9
$(K_2O)\cdot10^3$, %	36	9	50	18	20	10
$(Na_2O)\cdot10^3$, %	70	5	120	120	18?0	110

Оценка качества стали опытных плавок различного марочного сортамента. Аттестация металла опытных плавок производилась по результатам контроля металла по химическому составу и сдаточного контроля качественных характеристик деформированного состояния заготовок и сортового проката.

На образцах металла опытных плавок в объеме сдаточного и исследовательского контроля выполнен анализ загрязненности неметаллическими

включениями по нормам ГОСТ 1778-70 и факультативно по стандартам ASTM-E 45 (метод А)[x)]. В табл.4 приведены результаты анализа качества металла действующей и опытной технологий по типам и размерному фактору включений идентифицированных по стандарту исследования включения ASTM-E 45 (метод А).

Контроль металла по указанному стандарту предусматривает определение качества металла по наиболее загрязненному полю зрения (метод А) с оценкой степени деформируемости включений введением параметра отношения ширина включения ($d_{мкм}$), длина включения ($\ell_{мкм}$). При соотношении $d/\ell < 2$ включение относится к тонкому типу, при $d/\ell > 2$ классифицируется как толстое. Минимальная длина включений различных типов соотносится с величиной бальной оценки следующим образом (табл. 7):

Таблица 7 – Типы и длина включений (мкм) по шкалам ASTM-E45 (метод А)

Балл	А (сульфиды)	В (оксиды)	С (силикаты)	D (глобули)
0,5	12,7	7,7	7,6	4
1,0	43,6	34,3	32,0	16
2,0	89,8	82,9	74,6	36

Приведенные данные о размерах включений отражены в методе испытаний ASNM-E 45 (метод А) и подтверждают жесткие требования к количеству и размерам особенно глобулярных включений D, как наиболее отрицательно влияющих на физико-механические характеристики металла.

Результаты контроля стали, произведенной по действующей и опытной технологиям, обобщены в табл. 8.

Как следует из данных табл. 8 металл опытной технологии обработки стали на УКП с использованием в составе смесей ТШМ-2 пегматита характеризуется практически полным отсутствием силикатов (несмотря на более низкую основность шлаков), низкими баллами загрязненности сульфидами, оксидами, глобулями и по результатам сдаточного контроля полностью соответствует требованиям нормативно-технологической документации.

По результатам опытных плавок с заменой полностью или на 50-80% импортируемого плавикового шпата отечественным минеральным сырьем – пегматитом определена технико-экономическая эффективность разработанной технологии, обеспечивающая снижение себестоимости стали с гарантированными сроками поставки пегматита предприятию.

По положительным итогам проведения серии опытных плавок с использованием пегматита намечается продолжить промышленное освоение разработанной технологии внепечной обработки стали с использованием пегматита в составе шлакообразующих смесей.

[x)] Металлографические исследования загрязненности заготовок и сортового проката выполнено зав. металлографической лаборатории ЦЗЛ ПАТ «ДСС» А.В.Жайворонок

Таблица 8 – Результаты исследовательского и сдаточного контроля неметаллических включений в металле действующей и опытной технологий

№№ плавок	Марка стали нормативная документация	Профиль	Результаты оценки неметаллических включений, средний балл							
			ASNM-E45 (метод А)							
			А (сульф.)		В (оксиды)		С (силикаты)		D (глобули)	
			тонк.	тост.	тонк.	тост.	тонк.	тост.	тонк.	тост.
Действующая технология										
В35958	42ХМ-У Требования ТП 534-09	250	2,5	2,0	1,5	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
			не контроли-ровалось		≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 1,5
В36054	52ХНС Требования ТП 534-09	170	1,7	1,4	1,5	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
			≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
В35933	42ХМ Требования ТП 534-09	265	2,0	1,0	2,0	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0
			≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
Опытная технология										
В47958	50	107	2,3	1,5	2,0	1,4	0,3	0,3	1,0	1,0
В36180	50ХГФ (легир. серой)	240/ 220/180	1,5	1,5	1,5	1,0	0	0	1,0	1,0
		225/ 210/110	1,6	1,3	1,6	1,3	0	0	1,0	1,0
В36185	45Х2Н4М	160/110	1,4	1,3	1,8	1,1	0	0	1,5	1,0
	Требования ТУ ДСС 003-2013		≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 1,5
В36253	45 (легир. серой)	260/ 240/100	1,8	1,3	1,3	1,0	0	0	1,5	1,0
	Требования ТП 329-11		≤ 4,0	≤ 3,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 2,0
В36266	45ХН	105	2,0	1,4	1,6	1,7	0	0	1,0	1,0
В36288	40Х	60	1,5	1,0	1,0	1,0	0	0	1,0	0,5

Выводы.

1. Обобщены и проанализированы данные об особенностях процессов внепечной обработки электростали смесями твердых шлакообразующих материалов на основе извести и плавикового шпата, отмечены возможности и ограничения применении я шлаков, сформированных с участием плавикового шпата.

2. Развита ресурсо-сырьевая технологическая инновационная концепция формирования шлаковых систем с использованием взамен импортного плавикового шпата отечественного *пегматита* – щелочного алюмосиликата, как альтернативы *флюориту* (плавиковому шпату).

3. Выполнено термодинамическое моделирование массообменных реакций в бесфторидкальциевой и фторидкальциевой шлаковых системах, определены равновесные составы фаз в тернарной $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ оксидных системах в интервале 1300-1800°С. Установлено, что бесфторидкальциевой окисной системе наиболее высокое парциальное давление имеет $SiO_{газ}$ (P_{SiO}) равна $3{,}59\cdot10^{-9}$ и $1{,}2\cdot10^{-7}$ при 1600 и 1800°С соответственно. В фторидкальциевой окисной системе парциальные давления компонентов в газовой фазе снижаются при 1600°С в ряду: CaF_2 $1{,}05\cdot10^{-3}$, $OAlF_2$ $3{,}64\cdot10^{-34}$, SiF_4 $6{,}2\cdot10^{-9}$ атм.

4. Выполнен анализ результатов ретроспективных исследований влияния CaF_2 в печных и ковшовых шлаковых системах. Подтверждено, что CaF_2 в шлаках выплавки металла и внепечной обработки стали повышает активность закиси железа $(FeO)_{шл.}$ и, соответственно активность кислорода, растворенного в стали, что обусловливает дополнительный расход активных раскислителей и необходимость уточнения методов управления процессом формирования типом и количеством неметаллических включений.

5. Выполнено аналитическое исследование влияния CaF_2 в печных ковшовых рафинировочных шлаковых системах на коэффициент распределения серы между стальной ванной (металлом в ковше) и шлаком. Подтверждены результаты ретроспективных, к сожалению, редко цитируемых теоретических и экспериментальных исследований, в которых теоретически обосновано и установлено, что фторид кальция как в «чистом» виде, так и в составе шлаковых систем не проявляет десульфурирующие свойства, т.е. не является десульфуратором стали.

6. Предпочтительность наличия CaF_2 в шлаковых рафинирующих системах при обработке стали обусловлена не столько физико-химическими процессами десульфурации металла, сколько термодинамическими факторами - интенсификацией ассимиляции кусковой извести формирующимся шлаком и ускорением массообменных процессов в системах металл-шлак за счет снижения вязкости высокоосновных шлаков и, как правило, содержащих относительно повышенное количество оксида магния.

7. Проанализированы структурно-минералогические характеристики природных щелочных алюмосиликатов, как альтернативу плавиковому шпату в аспекте использования одного из наиболее распространенных в недрах на территории Украины – породообразующего сырьевого материала – *пегматита*.

8. Акцентировано внимание, что в щелочных алюмосиликатах позицию иона Si^{4+} замещает ион Al^{3+}, т.е. замещая только три, а не четыре свободных валентностей кислорода; один ион щелочного металла $Na^{+}(K^{+})$ может с одним катионом Al^{3+} войти для нейтрализации структуры в целом. Разрушение алюмосиликатных тетраэдрических структур с главными мотивами $[SiO_4]^{4-}$ $[AlO_4]^{4-}$ ионами натрия приводит к существенному снижению температур кристаллизации (плавлений) щелочных алюмосиликатов. Микроструктура пегматитов представлена твердыми растворами минералов щелочных алюмосиликатов с внедрением структурно свободного *кварца*, выделяющегося при охлаждении и кристаллизации расплава магмы, застывающей при 1000°С или даже при температуре гранитной эвтектики 750-600°С.

9. В рамках задач ресурсно-сырьевой концепции рафинирования стали разработана инновационная технология внепечной обработки стали различных групп и марочного сортамента с использованием в составе твердых шлакообразующих материалов *пегматита* с учетом полной или большей части (60-80%) замены им

плавикового шпата. Ключевой ролью пегматита в составе ТШМ является интенсификация процесса ассимиляции кусковой извести, снижение вязкости формирующегося рафинировочного шлака, практически полное исключение влияния фторида кальция в составе шлаков на повышение активности $(FeO)_{шл}$ и снижение влияния закиси железа на процесс десульфурации стали.

10. Разработаны основные положения технологии внепечной обработки стали конструкционного и инструментального сортамента с использованием шлаковых систем, сформированных на УПК на основе извести пегматита - щелочного алюмосиликата, содержащего до 10% суммы оксидов Na_2O+K_2O. условиях ПАО «Днепроспецсталь» проведена опытно-промышленная кампания плавок с частичной или полной заменой плавикового шпата пегматитом в составе рафинировочных шлаков на установке электропечь-ковш. По результатам сдаточного и исследовательского контроля сортопроката конструкционных и инструментальных сталей металл опытных плавок полностью отвечает требованиям нормативно-технической документации. Разработанная технология внепечной обработки с заменой импортного плавикового шпата пегматитом обеспечивает снижение себестоимости стали.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Анализ устойчивости оксидно-фторидных расплавов при рафинирующих обработках стали электрометаллургическими процессами / М.И.Гасик, М.М.Гасик, А.П.Горобец, О.И.Поляков, Ю.С.Пройдак, А.И.Панченко, А.С.Сальников // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 201. - № 5. – С. 20-29.

2. Мінеральні ресурси України та світу (на 01.01.2006 р.) Ю.І. Третяков, В.І.Мартинюк, А.Г.Суботін та інш. // Державне науково-виробниче підприємство «Геоінформ України». Київ: - 2007, - 560 с.

3. Исследование процесса плавки Баотоуских руд в опытной доменной печи / Чжоу-Жень, Цзоу Юань-си и др. В сб. научных трудов «Современные проблемы металлургии», посвященных 75-летию академику И.П.Бардину. – М.: Изд-во АН СССР. 1958. – С. 184-207.

4. Новая технология выплавки шарикоподшипниковой стали ШХ15 под белым шлаком / Н.М.Чуйко, В.Б.Рутковский и др. // Известия вузов. Черная металлургия. 1978, № 1. С.38-43.

5. Чуйко Н.М., Чуйко А.Н. Теория и технология электроплавки стали. – Киев-Донецк. Головное издательство издательского объединения «Вища школа». – 1983. – 248 с.

6. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали / А.М.Самарин. – М.: Наука, 1956, - 161 с.

7. Латаш Ю.В., Биктагиров Ф.К., Воронин А.Е. Сравнительная оценка сульфидной емкости оксидно-фторидных шлаков. / Научные сообщения 10-й Всесоюзной конференции по физико-химическим основам металлургических процессов. М.: ИМет им. А.А.Байкова АН СССР. 11-13 июня 1991 г. С. 112.

8. Slag Atlas. M. Allibert. Verlag Stahleisen, 1995, 616 стр.

9. Shagbazian F. Viscosities of complex slags and the itait of the Same on Foaming in EF: Licentiate Thesis. – Stockholm, Swede, Royal Institute of Technology: 2001. - 81p.

10. Hof Metal Desulfurization by $CaO-SiO_2-CaF_2-Na_2O$. Slag Saturated with MgO / M.K.Cho, J.Cheng, J.H.Park, D.J.Min // ISTy Internationale, - 2010. vol. 50. № 4. – pp. 215-221.

11. Явойский В.И. Теория сталеплавильных процессов. М.: Металлургиздат, 1973, 742 с.

12. Эйтель В. Физическая химия алюмосиликатов. Перевод с англ. – М.: Издательство иностранной литературы. – 1962. – 1055 с.

13. Ферсман А.Е. Пегматиты, 3-е изд. т. 1. Гранитные пегматиты. – М.- Л.: 1940.

14. Порада А.Н., Гасик М.И. Физико-химические и минералогические основы получения и применения керамических связок для абразивных инструментов. ГНПП МИНОБР Украины «Системные технологии». – Днепропетровск, - 1988. – 144с.

15. Гасик М.И., Кучер А.Г., Ткач Г.Д. Выплавка силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 с применением пегматита // Сталь, 1977, № 1. – с.

16. Гасик М.И., Садовский Н.Г. Исследование влияния окислов щелочных металлов, магния и алюминия на равновесное распределение кремния между металлическим марганцем и отвальным шлаком. // В сб. «Производство ферросплавов». Вып. 3. Кемерово, 1976, с. 37-40.

УДК 669.187; 669.243/247

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ СКВОЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЬНОКАТАНЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕС ИЗ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ

Есаулов Г.А. /к.т.н./ МЗ «Днепросталь»; Гасик М.И. /д.т.н./, Пройдак Ю.С. /д.т.н./, Горобец А.П. /к.т.н./ НМетАУ

Компанией «Интерпайп» на аффилированных предприятиях МЗ «Днепросталь» и Интерпайп НТЗ освоено производство цельнокатаных железнодорожных колес по сквозной технологической схеме, включающей следующие стадии: выплавка металла-полупродукта в дуговой электропечи вместимостью 190 т, оборудованной топливными и инжекционными горелками, и эркерный выпуск 160 т металла с формированием в ковше шлака, раскислением и легированием стали; рафинирование, корректировка химического состава металла на двухпозиционной установке печь-ковш и вакуумирование стали в двухпостовом камерном вакууматоре; разливка стали на четырехручьевой МНЛЗ с получением заготовки диаметром 450 мм; прессопрокатка, термическая обработка и контроль качества железнодорожных колес.

Данные о химических составах металла и шлака на всех стадиях сквозной технологии получения заготовок колесной стали представленной плавки обобщены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Сводные данные о химсоставе металла на всех технологических стадиях производства электростали марки 2 (ГОСТ 10791-2011) и непрерывнолитых заготовок для цельнокатаных колес

Технологическая стадия	Массовая доля элементов в стали, %											
	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	Mo	V
ДСП	0,071	0,083	0,006	0,008	0,058	0,003	0,071	0,114	0,174	0,0005	0,010	0,000
До УКП	0,398	0,682	0,280	0,012	0,044	0,004	0,087	0,113	0,172	0,0010	0,011	0,002
После УКП	0,583	0,749	0,333	0,012	0,004	0,009	0,088	0,112	0,172	0,0021	0,011	0,003
До вакуумирования	0,578	0,746	0,326	0,012	0,003	0,008	0,089	0,112	0,171	0,0020	0,011	0,003
Перед вводом СК30	0,578	0,729	0,318	0,012	0,002	0,008	0,089	0,112	0,170	0,0021	0,011	0,002
После вакуумирования	0,583	0,727	0,322	0,012	0,002	0,008	0,089	0,112	0,170	0,002	0,011	0,002
МНЛЗ	0,586	0,722	0,318	0,012	0,002	0,007	0,089	0,111	0,169	0,002	0,011	0,002

Следует отметить, что в требованиях межгосударственного ГОСТ 10971-2011 не регламентируется содержание алюминия в колесном металле, но его использование в практике раскисления стали крайне ограничено из-за вероятности появления в металле строчечных включений корунда, инициирующих развитие усталостных трещин из-за знакопеременной циклической нагрузки при эксплуатации железнодорожных колес.

Таблица 2 – Сводные данные о химсоставах шлаков постадийных процессов производства колесной стали и покрывного флюса (шлака) в промковше МНЛЗ №2

Технологическая стадия процесса	Массовая доля оксидов, %											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3	S	Na_2O	K_2O
ДСП	17,29	4,97	32,54	6,52	33,91	5,28	0,54	0,466	1,432	0,192	0,177	0,032
УКП*	22,358	15,34	1,594	1,488	50,047	10,708	0,038	0,440	0,0124	1,139	0,070	0,040
УКП**	18,686	11,56	1,24	0,12	58,448	8,77	0,028	0,277	0,044	1,885	0,038	0,008
ДВ*	19,53	11,30	0,63	0,0096	58,314	8,623	0,017	0,273	0,027	1,700	0,032	0,0076
ПВ*	19,31	11,24	0,47	0,026	58,15	7,79	0,017	0,26	0,023	1,807	0,030	0,005
МНЛЗ	33,90	22,56	3,53	1,65	34,27	2,38	0,039	0,630	0,0682	0,332	5,076	1,178

УКП* - начало; УКП** - конец обработки стали на установке ковш-печь; ДВ* - до вакуумирования; ПВ* - после вакуумирования стали

Из данных табл. 1 и 2 следует, что действующая технология выплавки металла-полупродукта обеспечивает снижение содержания фосфора в металле перед выпуском его из печи не более 0,008%. Дефосфорация металла (0,008% Р) достигается за счет переокисления ванны. Содержание FeO составило 32,54% при основности $\%CaO/\%SiO_2$ = 1,96, а коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом L_P = $(\%P_2O_5)/[\%P]$ = 67,5. Установлено, что дефосфорация сталеплавильной ванны при содержании [С] = 0,07% может быть обеспечена при (FeO) ≈ 18-24% и повышенной основности шлака и рациональных операциях присаживания извести в начале и по ходу обновления печного шлака.

Содержание алюминия в колесной стали на всех стадиях процесса ее выплавки и разливки не превышает 0,004…0,008% (табл. 1), Это свидетельствует об ограниченном участии алюминия в формировании включений на завершающих операциях рафинирующей обработки перед разливкой металла.

Макроструктуру заготовок колесной стали определяли согласно СОУ МПП 77.040-191:2007. Дефекты макроструктуры оценивали в баллах по ТУ У 27.1-2335425-663:2011. Результаты исследования обобщены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты контроля макроструктуры непрерывнолитых колесных заготовок (величины дефекта в баллах)

Марка стали	№ плавки	№ ручья / № заготовки	Осевая пористость (ОП)	Осевая ликвация (ОЛ)	Трещины осевой зоны (ТО)	Ликвац. полосы, трещины (ПТС)	Точечная неоднородность краевая (ТНК)	Внеосевая химическая неоднородность (ВХН)
2	1131340	3/3	4,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,04/3
		4/3	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Дефекты типа ТО, ПТС, ТНК (табл. 3) в заготовках диаметром 450 мм, полученных в ручьях 3 и 4 МНЛЗ № 2, практически отсутствовали. Баллы по осевой ликвации (ОЛ) не превышали значение 1, что в два раза ниже допустимой величины (2 балла). Осевая пористость заготовки ручья 3/3 оценена баллом 4, что объясняется проведением на этом ручье ряда технологических экспериментов. Снижение дефекта макроструктуры ОП является предметом дальнейших исследований влияния степени раскисленности стали, состава шлака в промковше, флюса в кристаллизаторе на проявление этого и возможно других видов дефектов.

Механические испытания металла ободьев колес плавки 113340 удовлетворяли требованиям ГОСТ 10791-2011 (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты механических испытаний металла ободьев колес плавки

№ колес	Предел прочности, Н/мм^2 (обод)	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Твердость, НВ		Ударная вязкость диска при +20^{o}С, Дж/см^2
				гл.30мм	т.А	
098071	1026	13	34	290	241	37,5
098200	1016	13	35	290	235	35,8
ГОСТ 10791-2011	910-1110	≥8	≥14	≥255	≥Δ15 т.В	≥20

Результаты металлографического контроля ободьев колес по ГОСТ 1778-80 (метод Ш1) показали, что качество металла соответствовало требованиям стандарта ГОСТ 10791-2011. По данным исследовательского контроля преобладающее количество неметаллических включений в ободьях колес характеризовались размерами 2-10 мкм, гетерофазная структура которых представлена шпинелидами $(Mg,Fe)O*Al_2O_3$.

Выводы.

1. Выполнен анализ сквозной технологической схемы и постадийных процессов производства колесной электростали: выплавка металла-полупродукта в электропечи ДСП-190, раскисление, легирование и науглероживание его в сталеразливочном ковше по ходу выпуска металла из печи, обработка стали на установке ковш-печь (УПК, 160 т) и вакуумирование с последующей разливкой на МНЛЗ в условиях МЗ «Днепросталь».

2. Установлено, что низкое содержание фосфора в металле-полупродукте при выпуске его из печи (0,005-0,008%) достигается за счет высокого содержания в шлаке окислов железа (30-35% FeO), при относительно низкой основности ($\%CaO/\%SiO_2 \approx 2,00$).

3. Определено, что высокий окислительный потенциал сталеплавильной ванны [O] = 800-1000 ppm, обуславливает практически полное окисление углерода металлозавалки и инжектируемого в печь, так что содержание его в металле перед выпуском в ковш составляет 0,05-0,1%.

4. Выполнены металлографические исследования неметаллических включений в металле цельнокатаных колес из непрерывнолитых заготовок плавок колесной стали по шкалам ГОСТ 1778-80 (метод Ш1). Установлено, что в металле ободьев колес, изготовленных из непрерывнолитых заготовок, состав и содержание неметаллических включений соответствовало нормативным требованиям ГОСТ 10791-2011 по величинам баллов для всех типов включений (сульфиды, силикаты, оксиды).

5. Установлено, что комплекс физико-химических характеристик свойств металла, выплавленного в электродуговой печи, рафинированного при внепечной обработке шлаковыми расплавами в вакууме с последующим формированием макроструктуры металла непрерынолитой заготовки гарантированно обеспечивает эксплуатационные характеристики цельнокатаных железнодорожных колес.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Колесная сталь / Узлов И.Г., Гасик М.И., Есаулов А.Г., Мирошниченко Н.Г., Пройдак Ю.С. – К: Техника. – 1985. – 186с.

2. Есаулов Г.А. Производство колесной электростали и непрерывнолитых заготовок для железнодорожных цельнокатаных колес //Есаулов Г.А., Ерак Ю.В., Климчик Ю.В., Гасик М.И., Пройдак Ю.С., Горобец А.П.// XV Международная научная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали», Челябинск, 2013 г.

УДК 669.054

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РСМА СОСТАВА И ПРИРОДЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮ ЧЕНИЙ В ЦЕЛЬНОКАТАНЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕСАХ ИЗ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК

Есаулов Г.А.[1]/к.т.н./, Климчик Ю.В[1], Гасик М.И.[2]/д.т.н/, Горобец А.П.[2]/к.т.н./
1 – МЗ «Днепросталь», 2 – Национальная металлургическая академия Украины

Качество цельнокатаных колес для железнодорожного транспорта, производимых прессопрокаткой на ПАО НТЗ из непрерывнолитой заготовки колесной электростали МЗ «Днепросталь», должно соответствовать нормам сдаточного контроля по ГОСТ 10791-2011, ТУ У 27.1 – 23365425-663:2011. Высокие требования предъявляются и к качеству непрерывнолитых заготовок, получаемых из электростали (табл. 1), выплавляемой в дуговой электропечи ДСП 190 с раскислением и легированием металла полупродукта в приемном сталеразливочном ковше, внепечной обработкой на установке ковш-печь (УПК) и вакууматоре.

Таблица 1 – Требования ГОСТ 10791-2011 к химсоставу из углеродистой и легированной колесной электростали

Марка стали	Массовая доля химических элементов, %								
	C	Mn	Si	V	S	P	Cr	Ni	Cu
1	0,44-0,52	0,80-1,20	0,40-0,65	0,08-0,15	≤0,020	≤0,030	≤0,30	≤0,30	≤0,30
2	0,55-0,63	0,50-0,90	0,22-0,45	≤0,10	≤0,025	≤0,030	≤0,30	≤0,30	≤0,30
Т	0,62-0,70	0,50-1,00	0,22-0,65	≤0,15	0,005-0,015	≤0,030	≤0,40	≤0,30	≤0,30
Л	0,48-0,54	0,80-1,20	0,45-0,65	0,08-0,15	≤0,020	≤0,030	≤0,25	≤0,25	≤0,30

В макроструктуре колесных заготовок не допускаются раковины, расслоения, завороты корок, газовые пузыри и трещины, экзогенные неметаллические и шлаковые макровключения, классификация дефектов макроструктуры приведена в табл. 2.

Таблица 2 – Классификация дефектов макроструктуры непрерывнолитых заготовок колесной стали с оценкой их величин в баллах по ТУ У 27.1 – 23365425-663:2011

Наименование дефекта	Условное обозначение	Величина дефекта (балл, не более)
Осевая пористость	(ОП)	2
Осевая ликвация	(ОЛ)	2
Трещины осевой зоны	(ТО)	1
Ликвационные полоски и трещины по сечению	(ПТС)	1
Точечная неоднородность краевая	(ТНК)	1
Внеосевая химическая неоднородность	(ВХН)	1

При ультразвуковом контроле внутренних дефектов цельнокатаных колес (методом эхо-дефектоскопии по ГОСТ 10791-2011) не допускаются дефекты, амплитуда эхо-сигналов от которых равна или превышает амплитуду эхо-сигнала от эталонного плоскодонного отражателя (рис. 1).

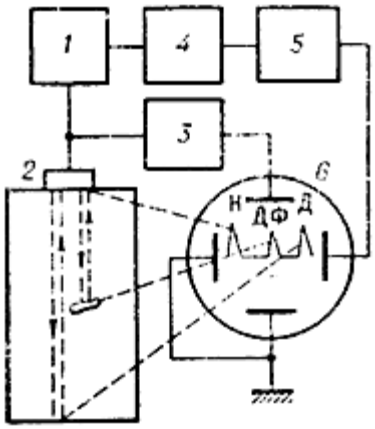


Рис. 1 – Блок схема ультразвукового эхо-дефектоскопа: 1 – генератор электрических импульсов; 2 – пьезоэлектрический преобразователь (искательная головка); 3 – приемно-усилительный тракт; 4 – хронизатор; 5 – генератор развертки; 6 – компьютерная программа; Д – донный эхосигнал; ДФ – эхосигнал от дефекта.

Номинальный диаметр эталонных отражателей для колес различных категорий должен соответствовать значениям, приведенным в табл. 3.

Таблица 3 – Диаметры эталонных отражателей для колес по ГОСТ 10791-2011

Контролируемый элемент	Диаметр (мм) отражателей для колес категории		
	A	B	C
Обод	1	2	3
Диск и ступица	3/5	3/5	3/5

Требования стандарта ГОСТ 10791-2011 к качеству колес по неметаллическим включениям. По требованию потребителя загрязненность металла колесной заготовки неметаллическими включениями не должна превышать норм, установленных в заказе. Разрешается гарантировать загрязненность металла неметаллическими включениями в соответствии с указанными нормами без проведения контроля на основании соблюдения технологии производства заготовок.

Для оценки сдаточного контроля загрязненности металла ободьев колес неметаллическими включениями стандартом ГОСТ 10791-2011 нормирован перечень терминов – названий неметаллических включений (табл. 4), исходя из их минерального состава, условные их обозначения и регламентирование величины средних баллов включений, определяемых по шкалам ГОСТ 1778, (метод Ш) для двух категорий колес А и В (табл. 4).

Таблица 4 – Нормы средних баллов неметаллических включений в металле цельнокатаных колес категорий А и В

Тип включений	Условное обозначение	Средний балл, не более для колес категорий	
		A	B
Оксиды строчечные	ОС	1	1
Оксиды точечные	ОТ	1,5	2,5
Силикаты хрупкие	СХ	1,5	2
Силикаты пластичные	СП	1,5	2
Силикаты недеформируемые	СН	2,0	2,5
Сульфиды	С	1,5	2

Контроль металла по ГОСТ 1778 (метод Ш) позволяет также оценивать в структуре стали нитриды и карбонитриды (строчечные НС, точечные НТ и нитриды алюминия НА).

Технологическая характеристика опытной плавки колесной стали для получения непрерывной заготовки. В соответствии с разработанной программой технологического аудита производства колесной стали в марте 2013 г. была проведена опытная плавка стали марки 2 в дуговой электропечи ДСП-190 (номер плавки 1131340). Сквозная технологическая схема включает постадийные процессы: выплавка металла-полупродукта, выпуск его в сталеразливочный ковш (с одновременным раскислением, легированием (Al, МнС17, ФС65) и науглероживанием), обработка стали на установке ковш-печь (УКП) в ковшовом камерном вакууматоре и разливка металла на МНЛЗ №2.

Длительность плавки металла-полупродукта составила 50,5 мин, температура его на выпуске 1631°С. Нераскисленный в печи металл-полупродукт с содержанием 0,071% С из печи с донным эркерным выпуском поступал в ковш с присадками по ходу выпуска металла: алюминиевых гранул – 70 кг, ферросиликомарганца МнС17 – 1301 кг, ферросилиция ФС65 599 кг, боксита – 152 кг, доломита обожженного – 201 кг, извести – 1499 кг и углерода – 702 кг. В ходе обработки стали на УПК в ковш было присажено: алюминиевых гранул 75 кг, МнС17 94 кг, ФС65 148 кг, извести –500 кг, углерода – 269 кг. Продолжительность обработки стали на УКП составила 67,5 мин, температура стали после обработки 1612°С. Расход аргона составил 57 $м^3$/плавку. Вакуумную обработку металла производили с присадками в ковш плавикового шпата 244 кг, силикокальция СК-30 22 кг. Продолжительность вакуумирования составила 77 мин, расход аргона 75 $м^3$/плавку. Важно отметить, что содержание газов, растворенных в стали, составило: водорода 1,00 ppm., кислорода 3,1 ppm. и азота 38 ppm.

Сталь опытной плавки разливали на МНЛЗ № 2 на 4 ручья. Диаметр колесной заготовки 450 мм. Химические составы шлака после вакуумирования стали и «флюса» в промежуточном ковше МНЛЗ существенно различались по содержанию окислов железа, марганца, магния и особенно Na_2O и K_2O (табл. 5). Скорость разливки металла составила 0,35 м/мин. Перегрев стали в ручьях находилась в пределах 26, 27, 28 и 30 °С. Отлито 13 заготовок массой 143,08 т. Маркировочный анализ химсостава стали в образцах 1/2 и 2/2 приведен в табл. 6.

Таблица 5 – Химический состав шлака (Ш) при вакуумированиия колесной стали и флюса (Ф) при разливке металла на МНЛЗ

Проба	Массовая доля компонента, %											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	K_2O	S
Ш	19,31	11,24	0,47	0,026	58,15	7,79	0,017	0,26	0,023	0,030	0,005	1,807
Ф	33,90	22,56	3,53	1,65	32,27	2,38	0,039	0,630	0,068	5,076	1,178	0,332

Таблица 6 – Маркировочный химсостав колесной стали опытной плавки №1131340

Образец, № ручья №заготовки	Массовая доля элемента, %													
	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	Mo	V	Nb	[N]
1/2	0,60	0,72	0,33	0,012	0,002	≤0,005	0,09	0,11	0,17	≤0,005	0,010	≤0,005	≤0,01	≤0,005
2/2	0,59	0,73	0,33	0,012	0,003	≤0,005	0,09	0,11	0,17	≤0,005	0,010	≤0,005	≤0,01	≤0,005

Контроль макроструктуры колесных заготовок (диаметр 450 мм) проведили согласно СОУ МПП 77.040-191:2007. Результаты контроля представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Результаты контроля макроструктуры непрерывнолитых колесных заготовок ∅450 (величины дефекта в баллах)

Марка стали	№ плавки	№ ручья № заготовки	Осевая пористость (ОП)	Осевая ликвация (ОЛ)	Трещины осевой зоны (ТО)	Ликвац. полосы, трещины (ПТС)	Точечная неоднород-ность краевая (ТНК)	Внеосевая химическая неоднород-ность (ВХН)
2	1131340	3/3	4,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,04/3
		4/3	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Дефекты макроструктуры колесной заготовки (ТО), (ПТС), (ТНК) и (ВХН) практически отсутствуют.

Результаты механических испытаний колес плавки 113340 удовлетворяли требованиям ГОСТ 10791-2011 (табл. 8).

Таблица 8 – Результаты механических испытаний колес опытной плавки

№ колес	Предел прочности, Н/мм^2 (Обод)	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Твердость, НВ		Ударная вязкость диска при +20^{o}С, Дж/см^2
				гл.30мм	т.А	
098071	1026	13	34	290	241	37,5
098200	1016	13	35	290	235	35,8
ГОСТ 10791-2011	910-1110	≥8	≥14	≥255	≥Δ15 т.В	≥20

Контроль загрязненности колес неметаллическими включениями проводили металлографическим методом (ГОСТ 1778, метод Ш) по среднему баллу отдельно по каждому виду включений (см. табл. 4) на шести шлифах, вырезанных из двух диаметрально противоположных радиальных темплетов обода (рис. 2). Площадь каждого шлифа составляла не менее 200 мм^2.

По результатам металлографического контроля неметаллических включений металл колес опытной плавки 1131340 удовлетворял требованиям ГОСТ 10791-2011. При проведении УЗК колес на установке «Унискан-Луч» в двух направлениях (осевом и радиальном) с эталонным отражателем 2 мм установлено, что колеса из металла опытной плавки в целом соответствовали нормам неразрушающего контроля.

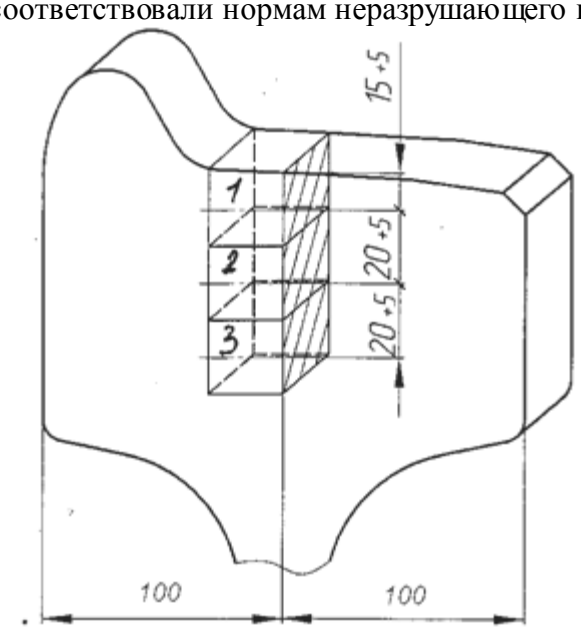


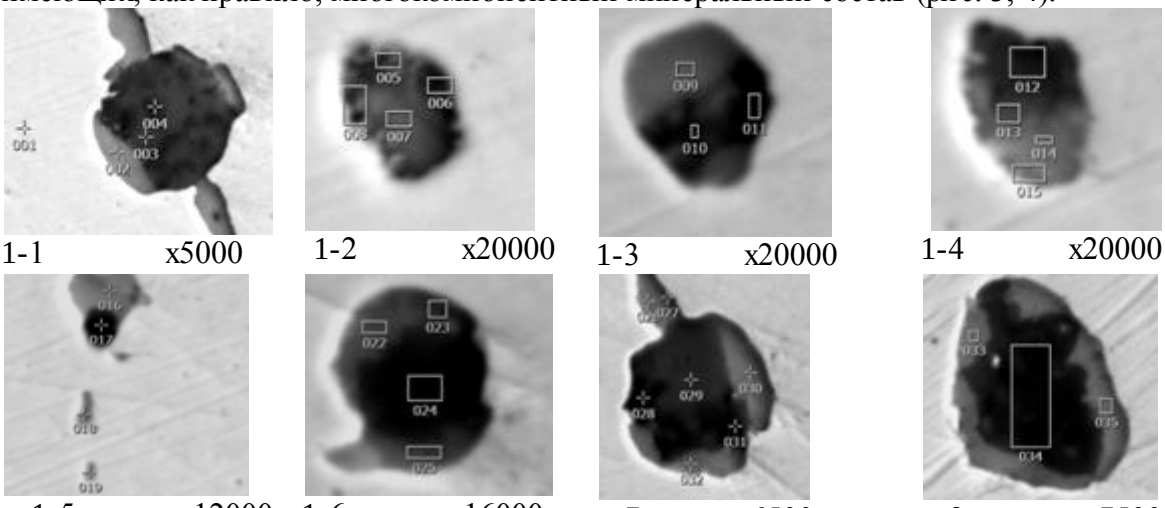
Рис. 2 – Положение шлифов на поперечном темплете обода цельнокатаного колеса для контроля загрязненности металла колес неметаллическими влкючениями.

Рентгеноспектральный микроанализ состава неметаллических включений и распределение элементов между минеральными фазами гетерофазных включений в металле обода цельнокатаных колес. Методика экспериментов. Исследование неметаллических включений проводили на растровом электронном

микроскопе JSM-6360 LA, оснащенного системой JED-2300 для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (фирма JEOL, Япония).

Микроанализ включений проводили на нетравленых шлифах, 3-х образцов из вырезанных радиальных темплетов обода цельнокатаного колеса (рис. 2). Поверхность зондирования шлифа была перпендикулярна оси колеса. В каждой анализируемом микрообъеме (точке) неметаллического включения записывали энергодисперсионные спектры излучения элементов, присутствующих во включениях, количественный состав которых рассчитывался по специальной программе на ПЭВМ. Обработка спектров рентгеновского излучения элементов заключалась в определении интенсивности аналитических линий химических элементов по площади соответствующих пиков, отмеченных на спектрограмме. Предварительные металлографические исследования микроструктуры металла шлифов показали, что преобладающее количество неметаллических включений имеет дисперсные размеры (≤ 5 мкм), поэтому в статье представлены электронно-оптические изображения включений при увеличении от 5000 до 20000. Так как во всех трех образцах стали размерный фактор неметаллических включений и их распределение по площади шлифа тождественны то ниже приводятся результаты идентификации химико-минералогической природы включений в образцах №№ 1 и 2 (нумерация образцов соответствует позициям рис. 2)

На первом этапе исследований электронной микроскопией фиксировали в отраженных вторичных электронах микроструктуру неметаллических включений, имеющих, как правило, многокомпонентный минеральный состав (рис. 3, 4).



1-1 x5000 1-2 x20000 1-3 x20000 1-4 x20000

1-5 x12000 1-6 x16000 1-7 x6500 1-8 x7500

Рис. 3 – Электронно-оптические микроструктуры гетерофазных неметаллических включений в образце №1, полученные в отраженных вторичных электронах.

Хим.составы неметаллических включений 1-1,..1-8 приведены в таблице 10.

Характерные минеральные фазы во включениях зондировали электронным лучом с получением спектра излучения элементов содержащихся в этой фазе. Обработка результатов канализа химического состава соответствующих фаз в «точках» зондирования электронным лучом представлена в табл. 9 и 10.

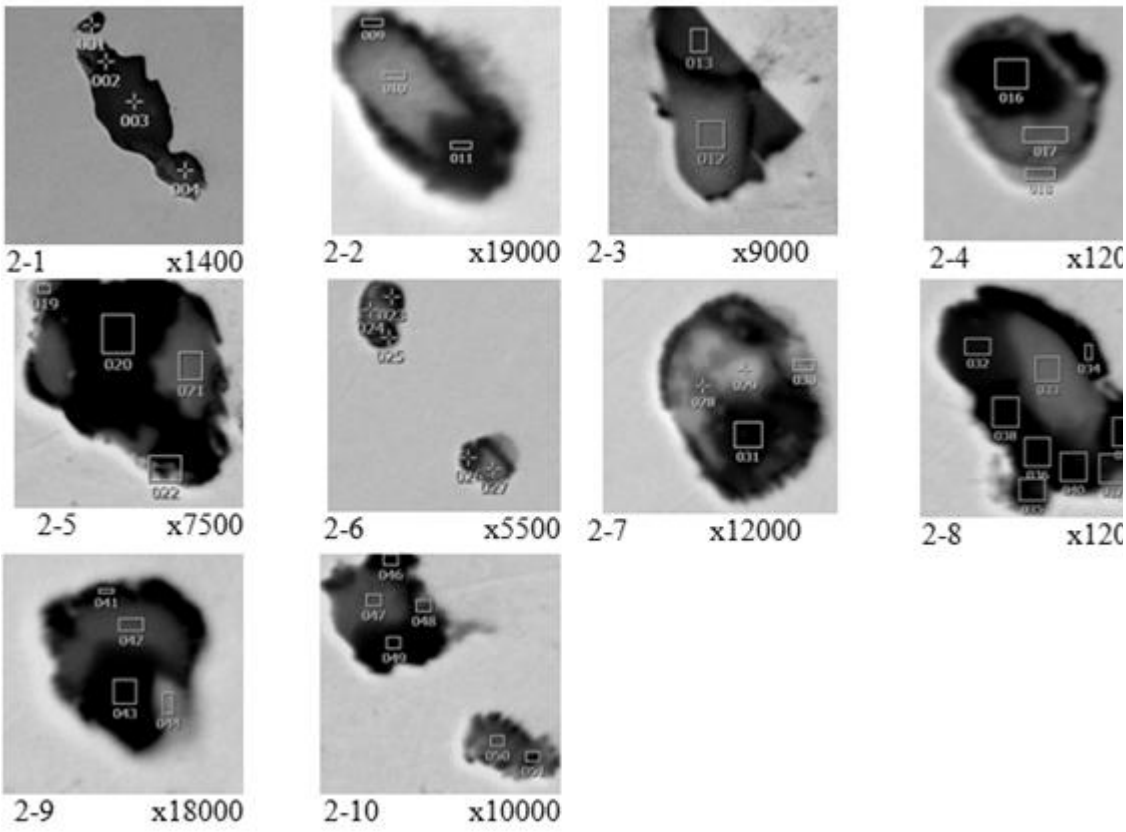


Рис. 4 – Электронно-оптические изображения микроструктуры гетерофазных неметаллических включений в образца №2, полученные в отраженных вторичных электронах; хим.составы неметаллических включений 2-1,….2-10 приведены в табл. 11.

Таблица 9 – Кодировка зондированных неметаллических включений в образцах №1 и №2

1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
001	005	009	012	016	022	026	033
002	006	010	013	017	023	027	034
003	007	011	014	018	024	028	035
РЦК	008		015	019	025	029	
						030	
					РЦК	031	
						032	

2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
001	009	012	016	019	023	028	032	041	046
002	010	013	017	020	024	029	033	042	047
003	011		018	021	025	030	034	043	048
004				022	026	031	035	044	049
					027		036	-	050
РЦК		РЦК	РЦКЛ			РЦК	037		051
							038		051
							039		
							040		

Примечание: РЦК – неметаллическое включение исследовано в режиме цветного картирования; РЦКЛ – неметаллическое включение исследовано в режиме цветного картирования с распределением элементов в фазах вдоль линии сканирования

Таблица 10 – Химические составы минеральных фаз в неметаллических включениях на шлифе образца №1 по результатам точечного зондирования методом РСМА

№ включ.	№ зондир. точки	Массовое содержание оксидов, %									
		MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	S
1-1	002	1.27	2,97	0,61	48,17	-	34,32	-	-	4,91	19,27
	003	4,22	35,6	19,16	0,63	0,22	37,32	-	-	2,85	0,25
	004	20,04	54,63	9,21	0,67	1,35	10,27	0,94	0,78	2,09	0,27
1-2	005	0,62	6,06	0,59	11,18	-	8,8	-	3,71	69,05	4,47
	006	-	4,04	0,82	11,69	-	8,84	-	3,37	71,24	4,68
	007	0,8	9,85	0,99	38,86	0,22	28,73	-	9,88	10,67	15,54
	008	1,55	6,55	0,82	27,51	-	16,6	-	10,37	36,99	11,40
1-3	009	2,57	4,59	-	39,36	-	17,07	-	18,91	17,49	15,74
	010	15,38	36,29	0,83	17,82	-	16,91	-	6,61	16,16	4,10
	011	12,85	31,36	0,57	11,59	-	5,39	-	4,48	33,77	4,64
1-4	012	11,75	27,19	-	0,68	-	1,28	-	3,63	49,8	0,27
	013	5,89	13,15	-	18,88	-	7,07	-	9,47	45,53	7,55
	014	1,69	3,31	-	25,89	-	11,28	-	12,34	45,48	10,36
	015	-	0,97	0,39	14,19	-	6,1	-	5,31	73,04	5,68
1-5	016	0,83	1,22	-	29,11	-	4,62	15,27	23,2	25,74	11,64
	017*	14,38	38,6	-	6,85	0,71	0,84	-	3,61	35,01	2,74
	018*	-	-	0,37	-	-	-	37,22	0,21	60,67	-
	019	-	0,88	0,45	-	-	-	16,8	0,21	80,49	-
1-6	022	1,52	3,53	-	38,26	-	26,77	-	4,98	24,94	15,30
	023	3,2	7,86	-	33,19	-	25,16	-	6,56	24,03	13,28
	024	18,91	54,91	1,75	11,8	0,5	6,66	-	0,73	4,73	4,72
	025	4,52	10,32	-	26,08	-	17,07	-	2,82	38,29	10,43
1-7	026	-	-	-	37,44	-	25,4	-	6,11	31,06	14,98
	027	-	-	30,67	-	-	25,54	-	6,89	36,9	-
	028	16,92	41,75	14,55	-	1,88	13,74	0,92	-	10,25	-
	029	1,47	35,55	21,76	-	-	40,72	-	-	2,51	-
	030	0,36	0,58	-	47,61	-	37,73	-	4,9	8,81	19,04
	031	14,42	41,8	15,12	4,73	9,29	3,58	1,03	-	10,04	1,89
	032	2,12	4,02	1,0	36,55	0,36	24,21	0,64	7,55	23,56	14,62
1-8	033	0,55	2,56	1,10	37,56	-	22,8	-	12,12	23,26	15,02
	034	17,12	51,2	9,23	3,50	1,43	14,23	-	1,08	2,22	1,40
	035	2,66	5,86	-	39,36	-	23,88	-	13,15	15,09	15,74

Примечание: во включении 1-5 (точки зондирования 017 и 018 содержание 1,23% [N] и 1,17% [N], соответственно

Результаты исследования составов включений. На шлифе образца стали №1 из обода исследовано 8 неметаллических включений с различной гетерофазной структурой, химический состав которой определяли методом РСМА. Каждое включение зондировалось электронным лучом локально от 3 до 7 «точек». На 8 включениях определен химсостав фаз в 32 «точках». На шлифе образца стали №2 исследованы химсоставы фаз 10 неметаллических включений в итоге на 44 «точках».Количество неметаллических включений и топология зондирования «точек» приведены в табл. 9. В этой таблице также отмечены неметаллические включения с исследованием методом РСМА распределения элементов между минеральными фазами вдоль линии сканирования каждого элемента в K_α рентгеновском излучении.

Методом РСМА определены химический состав всех 18 неметаллических включений -8 на шлифе образца №1 (табл. 10) и 10 на шлифе образца №2 (табл. 11).

Таблица 11 – Химические составы минеральных фаз в неметаллических включениях на шлифе образца №2 по результатам точечного зондирования методом РСМА

№ включ.	№ зондир точки	Массовое содержание оксидов, %									
		MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	FeO	S
2-1	002	16,34	47,59	13,66	-	-	20,55	-	-	1,87	-
	003	-	38,42	19,57	-	-	40,29	-	-	1,71	-
	004	-	2,22	-	50,66	-	40,46	-	-	6,65	20,26
2-2	009	-	-	-	22,66	-	7,51	-	14,75	55,08	9,06
	010	0,85	0,58	-	34,97	-	12,0	-	21,91	29,68	13,99
	011	14,04	32,82	0,92	3,61	-	0,69	1,82	2,68	43,42	1,44
2-3	012	-	-	-	50,8	-	0,71	-	48,49	-	20,32
	013	-	-	-	21,62	-	-	55,84	18,75	3,79	8,65
2-4	016	21,29	57,13	2,93	7,96	$\frac{Na_2O}{0,86}$	2,84	-	2,16	4,86	3,18
	017	1,14	3,03	-	43,52	-	26,87	-	9,57	15,86	17,41
	018	-	2,16	0,47	9,08	-	3,95	-	2,62	81,71	3,63
2-5	019	1,19	7,16	0,9	2,12	-	1,3	-	1,81	85,52	0,85
	020	21,45	52,11	4,63	7,63	0,44	8,11	-	2,03	3,59	3,05
	021	0,52	1,37	-	48,55	-	33,07	-	7,54	8,95	19,42
	022	0,66	9,45	1,49	2,8	-	1,86	7,39	2,40	74,25	1,12
2-6	023	11,79	35,43	-	10,0	-	4,51	-	2,54	35,61	4,04
	024	1,95	6,29	-	44,53	-	31,43	-	7,64	8,14	17,81
	025	3,9	12,33	-	7,96	-	3,93	-	3,19	68,69	2,98
	026	14,91	46,08	1,67	7,33	$\frac{Na_2O}{1,32}$	2,20	-	2,67	23,83	2,93
	027	1,44	4,53	-	38,98	-	24,1	-	10,53	20,42	15,59
2-7	028	1,16	2,54	-	46,5	-	26,51	0,6	13,32	9,37	18,60
	029	1,45	3,06	-	44,44	-	11,02	-	31,42	8,61	17,78
	030	1,44	4,01	0,39	3,48	-	0,92	-	2,31	87,46	1,39
	031	20,03	44,82	-	6,12	-	1,35	2,44	3,45	21,78	2,45
2-8	032	9,11	15,34	25,1	9,09	-	37,69	-	-	7,67	3,64
	033	0,6	1,59	0,6	50,42	-	36,97	-	5,37	4,55	20,17
	034		14,47	-	14,01	-	9,81	-	2,13	59,58	5,60
	035	11,51	25,46	3,0	4,45	1,23	2,58	-	1,18	50,59	1,78
	036	13,97	31,46	3,21	20,7	1,43	12,76	-	1,95	14,54	8,28
	037	1,88	22,18	1,17	6,96	-	4,27	-	1,58	61,95	2,78
	038	14,38	31,38	2,36	23,79	-	15,28	-	2,71	10,11	9,52
	039	0,71	21,99	1,15	7,51	-	5,02	-	2,03	61,59	3,00
	040	11,62	28,62	2,55	20,8	0,86	12,64		2,82	20,04	8,32
2-9	041	0,58	1,98	-	21,82	-	17,46	-	4,65	53,5	8,73
	042	2,57	8,06	-	41,94	-	33,18	-	5,14	9,11	16,78
	043	15,18	53,37	5,13	9,67	0,5	9,03	-	1,95	4,44	3,86
	044	7,1	24,57	1,59	4,61	-	3,9	-	2,29	55,94	1,81
2-10	046	11,16	24,5	2,08	7,46	0,31	4,72	-	1,53	42,24	2,98
	047	2,11	4,43	-	43,05	-	31,49	-	5,37	13,54	17,22
	048	4,31	10,84	1,42	6,12	-	3,74	-	1,86	71,7	5,72
	049	16,35	39,85	3,73	13,97	1,60	10,2	-	1,88	12,42	5,59
	050	-	-	0,35	20,2	-	12,93	-	3,52	62,99	8,08
	051	-	-	0,34	6,86	-	4,26	-	2,56	85,98	2,74

Анализ микроструктуры исследованных неметаллических включений, в образцах №1 и №2 свидетельствуе, что темная и сера фазы включений могут существенно различаться по химсоставу минеральных образований. Вторая особенность микроструктур состоит в том, что практически во всех без исключения включениях содержится сульфидная фаза, хотя содержание серы в зондированных микроучастках изменяется от 0,25% до 19,27% (включение 1-1, точка зондирования 002- серая фаза).

Во включении 2-1 (серая фаза) точка зондирования 004 содержание серы составило 20,26%. Высокому содержанием серы в составе сульфидной фазы соответствуют высокая концентрация CaO (при отсутствии MnO и невысоком содержании FeO) или высокое содержание MnO при умеренном количестве CaO (включение 2-2, точка зондирования 009) или только высокое содержание MnO (48,49%) и FeO (20,32%) при 0,71% CaO.

К особенности химсоставов всех включений следует отнести предельно высокое содержание FeO (87,46, включение 2-7, точка зондирования 030), хотя присутствуют в меньшем количестве фазы с содержанием FeO до 10-15%).

В некоторых включениях обоих образцов стали в совершенно темных участках шлифов идентифицируются составы с высоким содержанием MgO и Al_2O_3 при относительно небольших количествах CaO и FeO. Эти минеральные фазы можно классифицировать как шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$. В чистой шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ отношение $MgO:Al_2O_3$ (28:72) составляет 0,39. По данным РСМА (включение 1-6, «точка» зондирования фазы 024) отношение 18,91:54,91 = 0,34, т.е. можно определить эту фазу как шпинель. Во включении 1-1 (точка зондированной фазы 004) отношение $MgO:Al_2O_3$ (20,04:54,63) равно 0,37. Анализируя составы включений можно отметить, что из 32 прозондированных точек шлифа образца №1 10 имели в своем составе шпинельную структуру при меньшем количестве сульфидных фаз.

Только в одном включении 1-7 (точка фазы 031) обнаружено высокое содержание K_2O (9,29%). Во включениях на плоскости шлифа образца в двух точках выявлено наличие Na_2O (0,86% и 1,32%). Гетероструктурное неметаллическое включение 1-5 (точки зондирования 018 и 019) имело в своем фазовом составе нитрид титана.В составе минеральных фаз неметаллических включений зафиксировано относительно низкое содержание SiO_2, хотя в двух включениях (2-1 и 2-8) отмечено высокое для неметаллических включений содержание SiO_2 – 19,57% и 25,1% соответственно.

Исследование микроструктуры неметаллических включений в режиме цветного картирования. На втором этапе исследований методом РСМА определяли распределение элементов между минеральными образованиями гетерофазных включений вдоль линии сканирования в режиме поэлементного цветного картирования.

На рис. 5 представлены результаты оценки содержания элементов в структуре минеральных фаз неметаллического включения 1-1 (образец №1) по данным исследования в режиме поэлементного цветного картирования. При интерпретации полученных данных следует иметь в виду, что большему содержанию элемента соответствует и более интенсивная окраска определенной структурной составляющей включения. Как следует из рис. 6, содержание Al тесно коррелирует с содержанием Mg, распределение серы коррелирует с содержанием Ca и Mn. Интенсивная своеобразная окраска включения на карте Ca, по-видимому, обусловлена тем, что CaO связан с кремнеземом (карта Si).

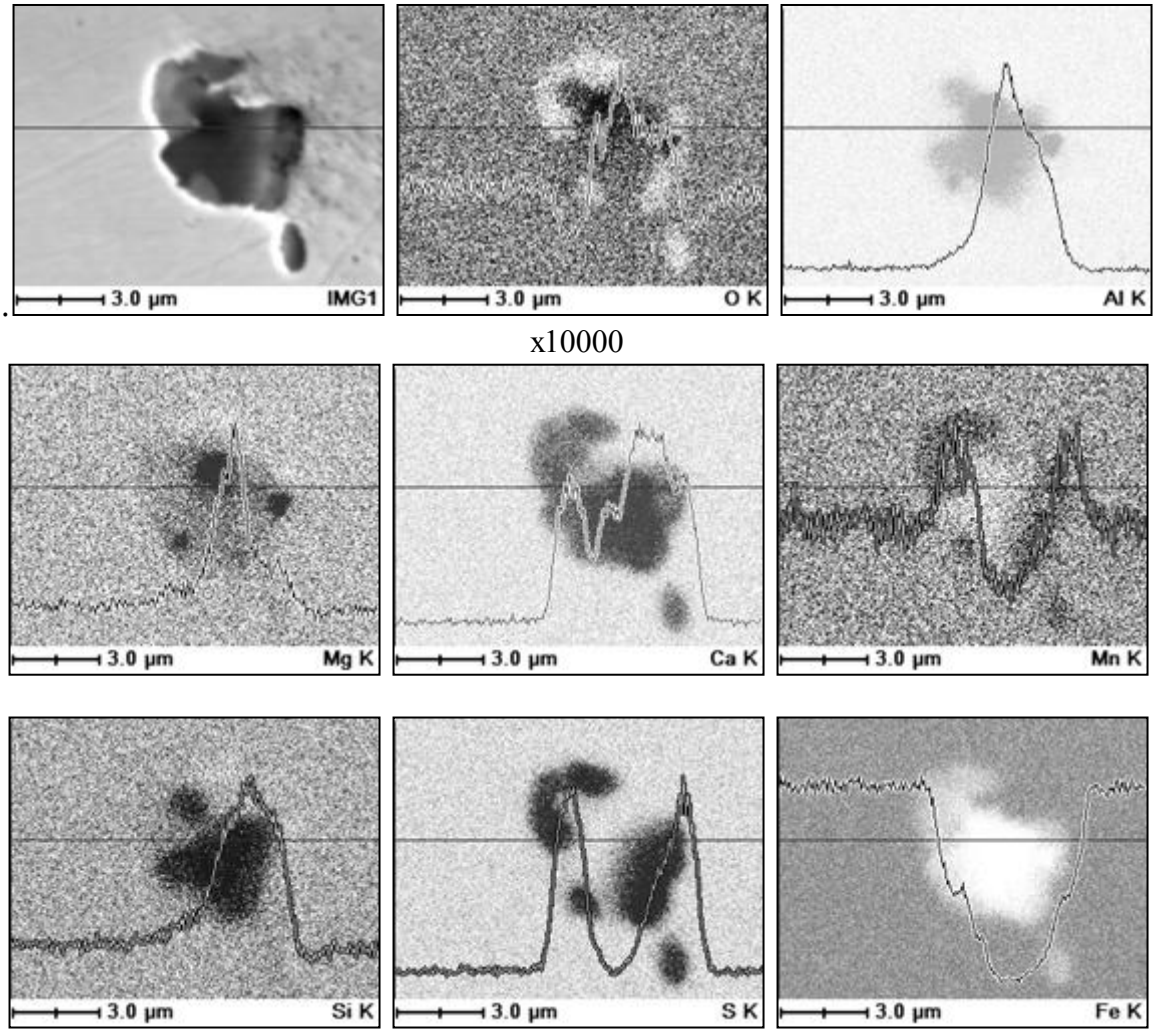


Рис. 5 – Колесная сталь, обр. 1. Результаты РСМА неметаллического включения в режиме линейного сканирования.

Представленные на рис. 6 данные свидетельствуют, что в гетерофазном неметаллическом включении имеет место избирательное распределение элементов между минеральными фазами. На рис. 6 слева вверху расположена карта неметаллического включения 2-4 (рис. 4) микроструктура которого полученна в отраженных вторичных электронах. Совпадение пиков излучения элементов Al и Mg на соответствующих картах подтверждает образование шпинелидной фазы. Пик на карте кислорода свидетельствует, что в составе шпинели присутствуют в основном оксиды. Пик серы (карта S) так-же хорошо коррелирует с пиком марганца (карта Mn). Кальций, как и кремний входит в состав фазы, идентифицируемый как силикат кальция.

Из-за ограниченного объема статьи авторы не рассматривают процессы образования неметаллических оксидных, строчечных, глобулярных и сульфидных включений во взаимосвязи с вопросами теории раскисления колесной стали на стадиях сквозной технологии. Вместе с тем, необходимо отметить, что применительно к выплавке колесной (рельсовой) стали наряду с базовыми элементтпми раскислителей и легирующих следует учитывать участие в процессе кристализации формирование шпинелидных фаз с участием растворенного в жидкой стали магния. Контроль источников его поступления в расплав и регламентирование его содержаний являются одним из главных определяющих факторов для управления видом, количеством и составом неметаллических включений в стали.

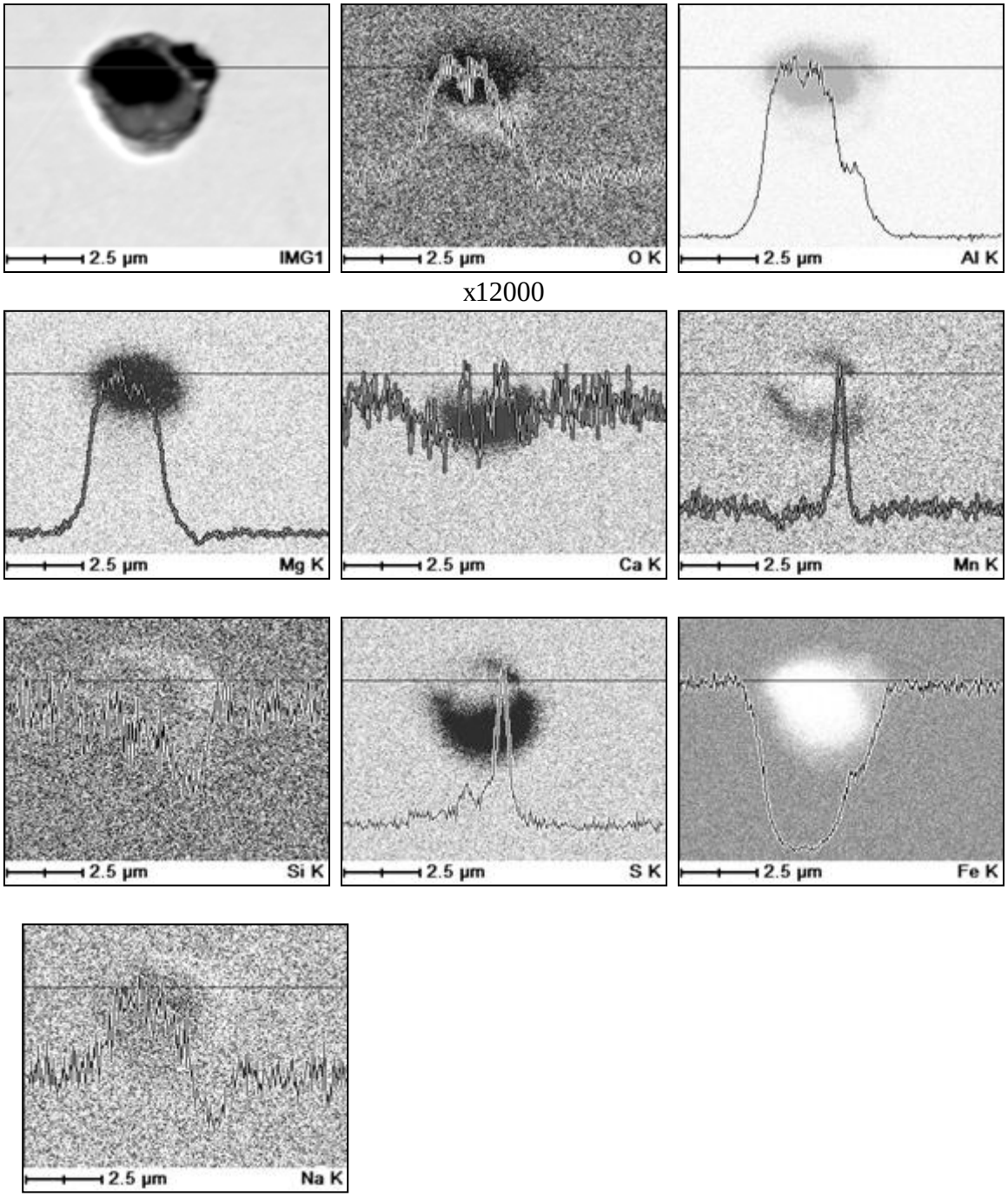


Рис. 6 – Колесная сталь, обр. 2. Результаты РСМА неметаллического включения в режиме линейного сканирования.

Этот подход к анализу процессов формирования неметаллических включений с участием магния рассматривался в работах [1, 2] при освоении технологии выплавки колесной стали, подшипниковой углеродистой стали в 100-т электропечах. Термодинамическая модель раскисления железоуглеродистых расплавов (с 0,5 и 1,0% С) фундаментально обоснована в классической работе Г.Г. Михайлова [3] применительно к термодинамическому исследованию поверхности равновесных компонентов (ПРМК) системы Fe-C-O-Al-Ca-Mg.

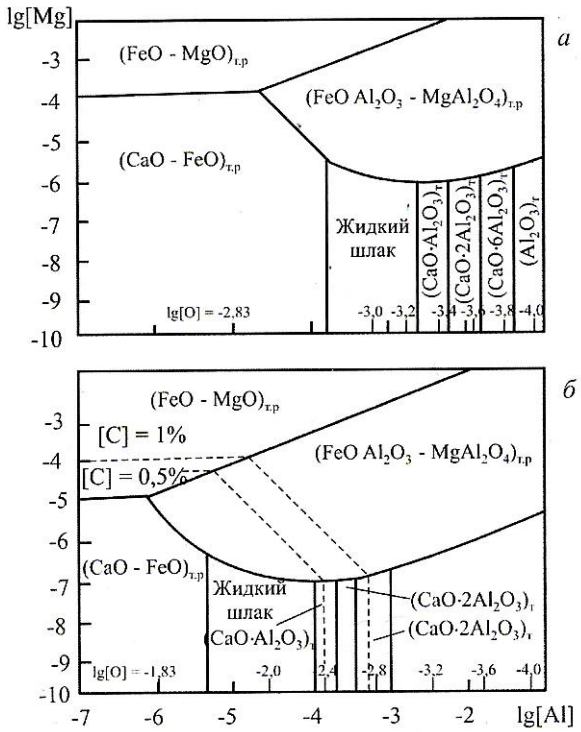


Рис. 7 – ПРМК системы Fe-C-O-Al-Ca-Mg при 5ppm (*а*) и 50 ppm (*б*) Ca; 1550ºС, P = 101 кПа [3].

Из приведенных на рис. 7 данных следует, что учитывая научно обоснованные разработанные подходы к процессам раскисления стали с учетом казалось бы минимальных остаточных содержаний магния, кальция и алюминия, можно достичь таких соотношений этих элементов, что позволит минимизировать равновесные концентрации растворенного кислорода при наиболее подходящим для конкретной стали составом неметаллических включений.

Выводы.

1. Проанализированы требования стандарта ГОСТ 10791-2011 к химсоставу, механическим свойствам допускаемым дефектам макроструктуры и содержанию неметаллических включений в цельнокатаных железнодорожных колесах из непрерывнолитых заготовок МЗ «Днепросталь».

2. Приведены основные положения сквозной технологической схемы и постадийных процессов выплавки металла-полупродукта в дуговой печи ДСП-190, раскисления и легирования металла в сталеразливочном ковше, внепечной обработки в ковше-печи и вакууматоре с последующей разливкой стали на МНЛЗ и получением колесных заготовок диаметром 450 мм.

3. Проанализированы результаты постадийного анализа производства колесной стали, колесных заготовок и цельнокатаных колес, изготовленных из стали опытной плавки и соответствия полученных результатов требованиям ГОСТ 10791-2011.

4. Установлено, что металл ободьев цельнокатаных колес опытной плавки при металлографическом контроле неметаллических включений полностью соответствовал требованием нормативных материалов. Вместе с тем при ультразвуковом контроле колес, изготовленных из непрерывнолитых заготовок опытной плавки загрязненность ободьев неметаллическими включениями отдельных колес была выше нормы.

5. Выполнен рентгеноспектральный микроанализ неметаллических включений в стандартных образцах стали, вырезанных из темплетов металла из обода колеса. Установлено, что включения имею гетерофазную структуру, представленную

оксидными фазами и сульфидами комплексного состава (Ca, Mn)S. В большинстве включений оксидная фаза представлена шпинелью ($MgO \cdot Al_2O_3$) или MgO-Ca-содержащими фазами. Характерной особенностью всех включений является относительно высокое содержание FeO, что может свидетельствовать о недостаточной для колесной стали раскисленности жидкого металла из-за весьма низких концентраций растворенных в металле алюминия кальция.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Колесная сталь / Узлов И.Г., Гасик М.И., Есаулов А.Г., Мирошниченко Н.Г., Пройдак Ю.С. – К: Техника. – 1985. – 186с.

2. Гасик М.И., Шульте Ю.А., Горобец А.П. Физико-химические закономерности процессов формирования глобулярных включений в подшипниковом металле // ИВУЗ. Черная металлургия. 1983. - №5. – С.31-37.

3. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических расплавов. – М.: Издательский дом МИСиС. 2009. – 520с.

УДК 661.68:669.046.001.57

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ АГРЕГАТА КОВШ-ПЕЧЬ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ

Гасик М.И.[1], Жаданос А.В.[1], Сальников А.С.[2], Яковицкий А.В.[2]

1 – Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск, 2 – ПАО «Электрометаллургический завод «Днепроспецсталь» им. А.Н. Кузьмина», г. Запорожье, Украина;

Постановка задачи. Обеспечение стабильного, регламентированного химического состава металла и рационального расхода легирующих и раскислителей при выплавке стали - важнейшая задача на стадии обработки подшипниковой электростали на установке ковш-печь (УКП). По действующей технологии химический состав стали при обработке на УКП традиционно контролируется в основном путем периодического отбора проб и последующего их анализа в лаборатории. В связи с этим важно иметь данные о динамике содержания элементов в обрабатываемом металле и на основании этих результатов определять необходимое количество легирующих и раскислителей. Одним из направлений решения этой задачи является разработка математической модели для прогнозирования конечного содержания элементов в расплаве. Для повышения точности регрессионных моделей целесообразно дополнительно учитывать изменение массы расплава, содержание ведущих элементов в ферросплавах каждой партии, а также других элементов, состав которых регламентирован соответствующими стандартами, массообмен в системе полупродукт-шлакометаллическая смесь.

Основные положения инновационной технологии выплавки подшипниковых электросталей в условиях ОАО «Днепроспецсталь». В соответствии с ГОСТ 801-78 подшипниковая сталь марок ШХ15 и ШХ15СГ-В, выплавляемая в условиях ОАО «Днепроспецсталь», должна иметь химический состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сталей ШХ15 и ШХ15-СГ в соответствии с ГОСТ 801-78, ТУ ДСС 002

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	S	P	Ni	Cu	Ni+Cu
					не более				
ШХ15	0,95-1,05	0,17-0,37	0,2-0,4	1,30-1,65	0,02	0,027	0,30	0,25	0,50
ШХ15СГ-В	0,95-1,05	0,40-0,65	0,9-1,2	1,30-1,65	0,02	0,027	0,30	0,25	0,50

Производство подшипниковой стали ведется по сквозной технологической схеме: дуговая сталеплавильная печь, УКП и вакуумная установка.

Действовавшая на ОАО «Днепроспецсталь» до 2008 г. технология выплавки подшипниковой стали ШХ15СГ-В в дуговых печах ДСП-60 предусматривала использование для раскисления и легирования металла-полупродукта в ДСП и УКП ферросилиция марки ФС65 по ДСТУ 4127-2002 [1] (63-68% Si, примеси не более: 0,2% C, 0,02% S, 0,05% P, 2,5% Al, 2,5% Mn, 0,5% Cr), высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78А ДСТУ 3547-97 [5] (78-82% Mn, ≤7% C, примеси не более: 2% Si, 0,03% S, 0,05% P), феррохрома ФХ800А по ГОСТ 4757-79 [5] (≥65% Cr, 8,0% C, 2% Si, ≤0,06% S, ≤0,03% P. При выпуске металла из ДСП на УКП присаживают твердые шлакообразующие материалы, состоящие из CaO и CaF_2. Металл в электропечи-ковше раскисляется Al, а затем подвергается вакуумированию в вакууматоре камерного типа с окончательным раскислением Al. Сталь разливают в изложницы, масса слитков 3,4 т. Выход годной продукции при работе по такой технологии составлял 70-75%.

Выполненный физико-химический аудит процессов на всех технологических стадиях получения и разливки стали показал [2,3], что использование ферросилиция ФС65 (ДСТУ 4127-2002) отечественного производства с нерегламентируемым содержанием кальция (0,3 – 0,6%) является одним из основных неуправляемых факторов, влияющих на образование глобулярных и оксидных включений в электростали марок ШХ15 и ШХ15СГ-В. Вместе с тем, использование ферросилиция ФС75 практически чистого по примесным элементам Ca и Al не решило задачу повышения выхода годных партий сортового проката с первого сдаточного контроля по неметаллическим включениям [2, 3]. На серии промышленных плавок стали ШХ15СГ-В с использованием импортного 75%-ного ферросилиция с содержанием не более 0,12% Ca и Al каждого был снижен балл по глобулярным включениям, но при этом повысился балл загрязненности стали по оксидным включениям, поэтому выход годных партий с первого сдаточного контроля не увеличился.

На основании результатов системного анализа влияния технологических параметров выплавки и рафинирования стали по технологической схеме «дуговая печь – УКП – вакууматор» на качество металла по составу и размерным группам включений установлено [3], что количество и вид включений определяется конечным содержанием кальция и алюминия в металле. Источниками поступления кальция в металл являются ферросилиций с нерегламентированным высоким содержанием кальция (0,3 – 0,6%), а также высокоосновный шлак на УКП, кальций из которого поступает в сталь в результате восстановления оксида кальция ферросилицием и алюминием [2, 4].

Исходя из этого положения, для обеспечения стабильного высокого показателя выхода годных партий сортового проката всех пяти размерных групп с первого сдаточного контроля качество по неметаллическим включениям бальной оценки ГОСТ 801-78 была научно обоснована и разработана инновационная технология выплавки стали ШХ15СГ-В с использованием ферросиликомарганца МнС17А (≥65% Mn, 15-20% Si, ≤2,5% C, ≤0,03% S, ≤0,1% P) ДСТУ 3548-97 [5]. Содержание кальция в марганцевых ферросплавах, хотя и не регламентировано стандартами ДСТУ, но, исходя из условий технологии их производства в ферросплавных печах, всегда стабильно низкое (менее 0,1 ÷ 0,15% каждого). Предварительное раскисление и практически полное легирование металла-полупродукта марганцем производится в дуговой печи ферросиликомарганцем, а незначительная корректировка химического состава металла на УКП по содержанию кремния – ферросилицием ФС65 и по содержанию марганца – ферросиликомарганцем и высокоуглеродистым ферромарганцем. Внедрение новой технологии позволило обеспечить выход годной продукции на уровне 98%. Вместе с тем, введение разных видов ферросплавов усложняет прогноз химического состава стали и требует разработки математических моделей.

Разработка регрессионных моделей. С целью построения регрессионных моделей выполнена обработка данных промышленных плавок по следующим параметрам:

- масса металла в ковше $M_{расп}$ = 58-66,7 т.
- содержание Si, Mn, C, Cr в металле-полупродукте перед обработкой его на УКП: $[Si]_{нач}$= 0,09-0,55%, $[Mn]_{нач}$ = 0,13-1,14%, $[C]_{нач}$= 0,78-1,0%, $[Cr]_{нач}$= 0,49-1,49%.
- масса вводимых по ходу обработки на УКП феррохрома ФХ800А, ферросилиция ФС65, ферросиликомарганца МнС17, высокоуглеродистого ферромарганца ФМн78А, углерода - $m_{ФХ800А}$= 0-870 кг $m_{ФС65}$ = 0-280 кг, $m_{МнС17}$ = 0-200 кг, $m_{ФМн78А}$ = 0-160 кг, m_C = 0-105 кг.
- содержание ведущих элементов в ферросплавах для каждой плавки
- содержание в стали Si, Mn, C, Cr по окончании обработки на УКП: $[Si]_{кон}$, $[Mn]_{кон}$, $[C]_{кон}$, $[Cr]_{кон}$.
- изменение содержания в стали Si, Mn, C, Cr по результатам обработки на УКП: $\Delta[Si]$, $\Delta[Mn]$, $\Delta[C]$, $\Delta[Cr]$.

По результатам выборки рассчитаны удельные расходы легирующих и раскислителей, сделаны поправки на содержание ведущих элементов в присаживаемых ферросплавах.

Полученные данные - 47 плавок стали ШХ15 и ШХ15С-Г аппроксимированы линейными регрессионными уравнениями (табл. 2) с использованием ПЭВМ. Выполненая оценка степени влияния (значимости) коэффициентов регрессионных уравнений по критерию Стьюдента позволила упростить полученные модели. Полученные математические модели представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Математические модели изменения содержания легирующих элементов на УКП

Прогноз. параметр	Математическая модель	r^2	Абс. погрешность
$\Delta[Cr]$	$\Delta[Cr]=a_1 \cdot m_{ФХ800А_{уд}} \cdot \frac{[\%Cr]}{[\%Cr_{ФХ800А_{баз}}]}$	0,97	0,05%
$\Delta[Mn]$	$\Delta[Mn]=b_1 \cdot m_{МнС17_{уд}} \cdot \frac{[\%Mn]_{МнС17}}{[\%Mn]_{МнС17_{баз}}} + b_2 \cdot m_{ФМн78А_{уд}} \cdot \frac{[\%Mn]_{ФМн78}}{[\%Mn]_{ФМн78_{баз}}} + b_3$	0,81	0,06%
$\Delta[Si]$	$\Delta[Si]=c_1 \cdot mМнС17_{уд} \cdot \frac{[\%Si]_{МнС}}{[\%Si]_{МнС17_{баз}}} + c_2 \cdot mФС65_{уд} \cdot \frac{[\%Si]_{ФС65}}{[\%Si]_{ФС65_{баз}}}$	0,74	0,07%
$\Delta[C]$	$\Delta[C]= d_1 \cdot [C]_{нач} + d_2 \cdot m_{C_{уд}} + d_3 \cdot m_{МнС17_{уд}} + d_4 \cdot m_{ФХ800А_{уд}} + d_5 \cdot m_{ФМн78А_{уд}} + d_6$	0,78	0,03%

В уравнениях, представленных в табл. 2 a_1, b_i, c_i, d_i – коэффициенты уравнений, $m_{ФХ800А_{уд}}$, $m_{МнС17_{уд}}$, $m_{ФМн78А_{уд}}$, $m_{ФС65_{уд}}$ - удельные массы вводимых ферросплавов (кг/т), $[\%Cr]$, $[\%Mn]_{МнС17}$, $[\%Mn]_{ФМн78}$, $[\%Si]_{МнС}$ и $[\%Si]_{ФС65}$ - содержание ведущих элементов в ферросплавах при легировании текущей плавки, $[\%Cr_{ФХ800Абаз}]$ = 65%, $[\%Mn]_{МнС17_{баз}}$ = 65%, $[\%Mn]_{ФМн78_{баз}}$ = 78% , $[\%Si]_{МнС17_{баз}}$ = 17%, $[\%Si]_{ФС65_{баз}}$ = 65% - базовые содержания ведущих элементов в ферросплавах.

Анализ эффективности математических моделей. Для анализа эффективности применения математических моделей рассмотрена реальная производственная ситуация:

- металл-полупродукт массой 63 т выпущен из ДСП в ковш со следующим содержанием легирующих элементов ($[Si]_{нач}$=0,22%, $[Mn]_{нач}$ = 0,14 %, $[C]_{нач}$= 0,9%, $[Cr]_{нач}$= 1,29%);
- во время обработки на УКП введено 207 кг ФХ800А ($m_{ФХ800А_{уд}}$ = 3,29 кг/т), 107 кг МнС17 ($m_{МнС17_{уд}}$ = 1,7 кг/т), 80 кг ФМн78А ($m_{ФМн78А_{уд}}$ = 1,27 кг/т), 95 кг ФС65 ($m_{ФС65_{уд}}$ = 1,5 кг/т), 95 кг С ($m_{С_{уд}}$ = 1,5 кг/т).
- по окончании обработки металла на УКП содержание легирующих элементов составило: $[Si]_{кон}$= 0,32%, $[Mn]_{кон}$ = 0,35%, $[C]_{кон}$ = 1,01%, $[Cr]_{кон}$ = 1,5%.

При использовании разработанных математических моделей расход легирующих и раскислителей составил: 138 кг ФХ800А ($m_{ФХ800А_{уд}}$ = 2,19 кг/т), 82 кг МнС17 ($m_{МнС17_{уд}}$ = 1,3 кг/т), 61 кг ФМн78А ($m_{ФМн78А_{уд}}$ = 0,97 кг/т), 48 кг ФС65 ($m_{ФС65_{уд}}$ = 0,76 кг/т), 95 кг С ($m_{С_{уд}}$ = 1,5 кг/т), а содержание легирующих элементов составило $[Si]_{кон}$= 0,27%, $[Mn]_{кон}$ = 0,3%, $[C]_{кон}$ = 1,0%, $[Cr]_{кон}$ = 1,43% (т.е. середина диапазона). Экономия легирующих и раскислителей составила: 69 кг ФХ800А, 25 кг МнС17, 19 кг ФМн78А, 47 кг ФС65 [6].

Структурная схема автоматизированной информационной системы. Для реализации разработанных моделей предлагается автоматизированная информационная система (АИС) в составе действующей АСУ УКП (рис. 1).

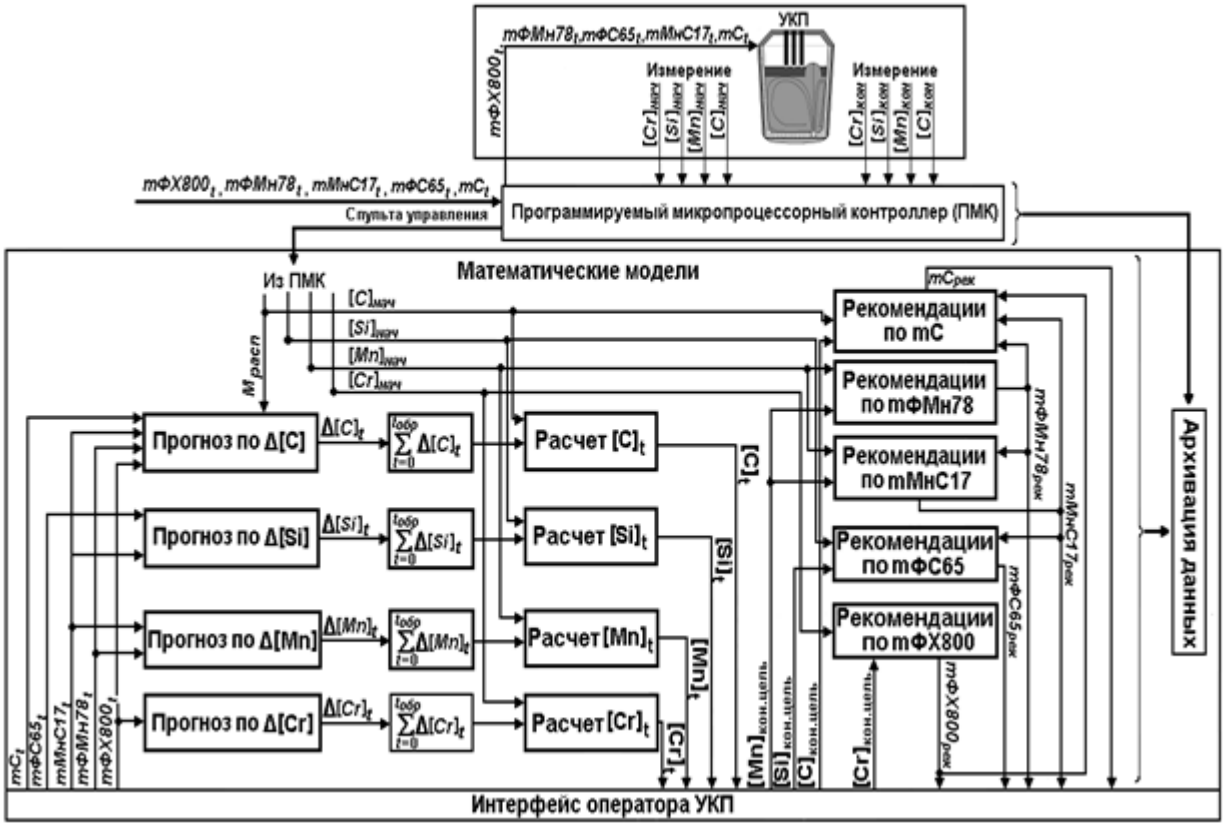


Рис. 1 – Структурная схема автоматизированной информационной системы мониторинга химического состава подшипниковой электростали при обработке на УКП на основе разработанных моделей.

Основное назначение АИС заключается в выдаче оператору на пульт управления информации о текущем содержании углерода ($[C]_t$), кремния ($[Si]_t$), марганца ($[Mn]_t$), хрома ($[Cr]_t$) в металле по ходу его обработки в агрегате ковш-печь и рекомендаций по количеству вводимых в расплав С ($m_{C_{рек}}$), ФС65 ($m_{ФС65_{рек}}$), МнС17 ($m_{МнС17_{рек}}$), ФМн78А ($m_{ФМн78А_{рек}}$), ФХ800А ($m_{ФХ800А_{рек}}$). АИС состоит из следующих подсистем: «прогноз по $\Delta[C]$»; «прогноз по $\Delta[Si]$»; «прогноз по $\Delta[Mn]$», «прогноз по $\Delta[Cr]$»; «расчет $[C]_t$»; «расчет $[Si]_t$»; «расчет $[Mn]_t$»; «расчет $[Cr]_t$»; «рекомендации по mC»; «рекомендации по mМнС17»; «рекомендации по mФС65», «рекомендации по mФМн78А», «рекомендации по mФХ800А». Входными параметрами системы являются: $[Si]_{нач}$, $[Mn]_{нач}$, $[C]_{нач}$, $[Cr]_{нач}$ (результаты замеров поступают в систему математических моделей через программируемый микропроцессорный контроллер); количество, время и вид вводимых в расплав химических добавок mC_t, $m_{ФС65_t}$, $m_{МнС17_t}$, $m_{ФМн78_t}$, $m_{ФХ800_t}$ целевые значения изменения содержания Si, Mn, C, Cr - $[Si]_{кон.цель}$, $[Mn]_{кон.цель}$, $[C]_{кон.цель}$, $[Cr]_{кон.цель}$ (задаются оператором УКП). Выше перечисленные входные и конечные выходные параметры подсистем совместно с результатами выполняемых промежуточных замеров дополнительно передаются в подсистему «архивации данных». В случае изменения технологии внепечной обработки наличие подсистемы «архивации данных» позволяет выполнить автоматическую коррекцию коэффициентов моделей, заложенных в подсистемы автоматизированной информационной системы.

АИС реализуется путем интеграции в существующую АСУ ТП участка внепечной обработки стали промышленного компьютера с заложенными в него разработанными математическими моделями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005. – 448 с.

2. Сравнительные опытно-промышленные исследования влияния 65%-ного ферросилиция с различным содержанием кальция на загрязненность стали ШХ15СГ-В глобулярными алюмокальциевыми включениями / А.И. Панченко, Н.М. Логозинский, А.С. Сальников и др. // Современная электрометаллургия. – 2007. - №4. – С. 49-55.

3. Неметаллические включения в сортовом прокате электростали ШХ15СГ-В. /М.И. Гасик, К.В. Григорович, А.И. Панченко, А.С. Сальников, и др. // Электрометаллургия. – 2010. - № 5. – С. 2-14.

4. Теоретические предпосылки процессов формирования оксидных и глобулярных включений при различных остаточных содержаниях кальция и алюминия / М.И. Гасик, А.П. Горобец, А.И. Панченко и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. - № 1. – С.48-54.

5. Технология выплавки чистой электростали ШХ15СГ-В с диверсификацией ферросплавов / М.И. Гасик, А.И. Панченко, А.С. Сальников, С.Л. Мазурук // Сталь. – 2009. - № 6. – С.25-28.

6. Mathematical Model of Roller-Bearing Electric Steel Chemical Composition Control on the Ladle-Furnace / A. I. Panchenko, A. S. Sal`nikov, L. M. Skripka, A. V. Zhadanos, M. I. Gasik // Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 6 – p.p. 390-396.

ЭШП И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ КРУПНОГО КУЗНЕЧНОГО СЛИТКА

Л.Б. Медовар*, А.П. Стовпченко*, А.Н. Головачев**, Б.Б.Федоровский***
** Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины*
*** Национальная металлургическая академия Украины*
**** Элмет-Рол, Украина*

Введение. Получить совершенно однородный слиток из стали или сплава невозможно. Природа процесса кристаллизации многофазных сплавов такова, что с увеличением массы кристаллизующегося слитка развитие ликвационных дефектов усиливается, а эффективность улучшения структуры при помощи деформационных и диффузионных обработок уменьшаются.

С каждым новым витком развития тяжелого и энергетического машиностроения проблема получения качественного слитка обостряется, поскольку потребители нуждаются во все более тяжелых поковках из все более легированных сталей и сплавов. Сейчас мы как раз находимся на очередном этапе увеличения массы слитка и повышения требований к его качеству: уже освоено производство слитков массой 670 тонн, а следующим шагом станет освоение 700-тонного слитка [1]. Однако иной раз немногим более 20-25% исходного слитка будут использованы в конечной продукции. Поэтому, актуальность разработки эффективных технических и технологических решений для улучшения качества кузнечного слитка и повышения выхода годного только усиливается, что требует углубления понимания механизма процессов, происходящих при кристаллизации, в частности возникновения структурной и химической неоднородности.

1. **Теоретический анализ причин возникновения ликвационной неоднородности.** Любая кристаллизация является неравновесным процессом, т. к. непременным условием его протекания является непрерывный отвод тепла системы в окружающую среду. Большинство исследователей придерживаются мнения, что условия равновесия при кристаллизации не соблюдаются, и рост твердой фазы, особенно кристалла, из расплава начинается только в условиях переохлаждения жидкости [2-7]. Наличие переохлаждения связывают, чаще всего, с энергетическими трудностями образования зародышей. В то же время, при рассмотрении процесса кристаллизации металлов и сплавов обычно используют представления о локальном равновесии на фронте кристаллизации.

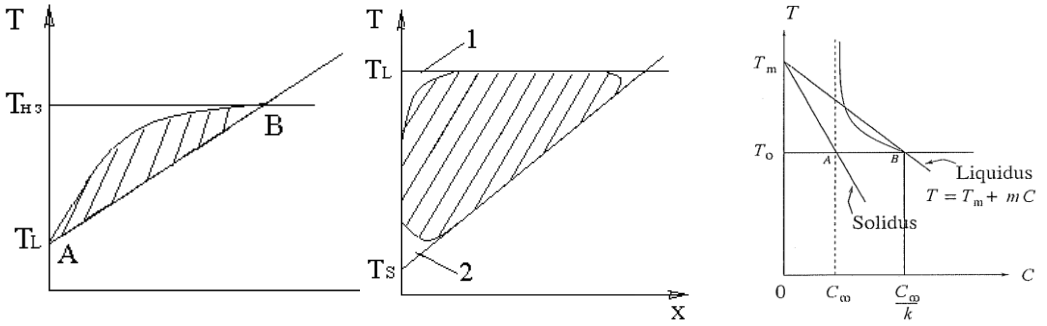
Затвердевание же сплавов (систем состоящих из двух или более компонентов) сопровождается дополнительными эффектами, усложняющими установление равновесия. Так, помимо тепловых потоков в системе возникают сопряженные с ними потоки вещества, обусловленные диффузионными процессами перераспределения компонентов. Условие минимума свободной энергии сплава и связанное с ним условие равенства химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах (для получения сплава, близкого к равновесному) определяют непрерывное изменение составов сосуществующих фаз сплава при понижении температуры. При каждой температуре интервала затвердевания сплава кристаллизующаяся твердая фаза и контактирующая с ней жидкая фаза имеют отличный состав, что и отражают диаграммы состояния металлических систем. Кроме того, кинетические условия протекания процесса кристаллизации могут вызывать неравновесные изменения температурного интервала затвердевания, отражаемые обычно линиями неравновесного ликвидуса и солидуса (температур начала и конца кристаллизации) сплава.

Предположение о том, что фактические и равновесные температуры на границе раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации могут отличаться, было впервые

сделано в работах Г.П. Иванцова [2] и В.А. Тиллера [3]. Существуют два возможных варианта распределения второго компонента между твердой и жидкой фазой: растворимость в жидкости выше, чем в твердой фазе $k=C_{тв}/C_o<1$, или растворимость второго компонента в твердом сплаве выше, чем в жидкости ($k=C_{тв}/C_o>1$). Однако, в обоих случаях фактические и равновесные температуры кристаллизации отличаются, а температура ликвидус жидкой остаточной фазы понижается независимо от характера изменения концентрации второго компонента перед фронтом кристаллизации

Эту особенность процесса кристаллизации сплавов в разных литературных источниках описывают термином «переохлаждение», дополненным определениями “диффузионное” [2], “конституционное/конституциональное” [3-5, 7], “концентрационное” [8]. Обычно в качестве иллюстрации этого понятия приводят схемы, подобные рис. 1. Заштрихованная область характеризует, по мнению авторов [2-4], переохлаждение, связанное с перераспределением примеси.

В то же время, возникает ряд вопросов, ответы на которые данная диаграмма не дает. Как следует из нее, переохлаждение на межфазной границе равно нулю, что соответствует условиям равновесия и, следовательно, отсутствию процесса кристаллизации.



а б в

Рис. 1 – Схема возникновения «концентрационного» переохлаждения по: а – авторам [2 – 4], б- [8],в - [7]. C_∞ - концентрация примеси в твердом и на бесконечном отдалении от фронта кристаллизации (аналог $C_{исх}$).

Трудно объяснить физический смысл температурной линии АВ (гипотетического начала кристаллизации) – она не характеризует ни мгновенное распределение температур по сечению, ни изменение температуры в точке расплава во времени. Не вполне корректен ход кривой фактической температуры в расплаве, т.к. в обычных условиях такой крутой градиент обеспечить довольно сложно. Все указанные недостатки схем связаны с упрощениями описания процесса, принятыми авторами для наглядности.

На наш взгляд это приводит к неверным выводам о «возникновении» концентрационного переохлаждения. Общепринятое определение понятия «переохлаждение» может быть сформулировано как положительная разность равновесной температуры начала кристаллизации и достигнутой при данной скорости охлаждения (до появления твердой фазы) фактической температуры начала кристаллизации, и связанное с этим метастабильное состояние жидкости [4,5].

Подробное рассмотрение позиций авторов [2- 6] показывает, что явление, называемое «концентрационным» переохлаждением проявляется снижением фактической температуры начала затвердевания жидкости перед фронтом кристаллизации по сравнению с равновесной температурой ликвидус диаграммы состояния сплава из-за диффузионного фазового перераспределения компонентов. Так, В.Т. Борисов [10] указывает, что если следить за какой-то определенной точкой жидкости во времени, то соответствующая ей фигуративная точка при приближении фронта кристаллизации будет пересекать линию ликвидуса, т.е. фактически,

концентрационное переохлаждение возникает вследствие обычного термического охлаждения элемента объема. Жидкость переохлаждается из-за приближения холодного фронта кристаллизации [10].

Более правильно отражающим суть явления следует признать термин, предложенный японским исследователем А. Оно [8]. Поскольку происходит уменьшение разности действительной температуры начала кристаллизации (из-за сегрегации компонентов) и складывающейся перед фронтом кристаллизации фактической (обуславливаемой условиями теплоотвода) наблюдается концентрационная депрессия (снижение) переохлаждения (в оригинале “compositional depression of undercooling”).

Как отмечено на этой схеме, скрытая теплота кристаллизации требует дополнительного отбора тепла от границы и может уменьшать степень переохлаждения расплава в приграничной зоне.

В одной из последних работ по теории затвердевания [7] автор описывает концентрационное переохлаждение схемой, приведенной на рис. 1 в. При фиксированной температуре поверхности T_0, как показано на рисунке, на поверхности раздела концентрация равна C_s, причем для твердой фазы она равна C_∞ , а для жидкой фазы – C_L, которая определяется как C_∞/k, где k – коэффициент сегрегации. Поскольку ширина межфазной поверхности стремится к нулю, то точки А и В совпадают физически и поэтому наблюдается скачок концентрации через поверхность взаимодействия, из-за оттеснения примеси, что ведет к понижению характеристической температуры кристаллизации жидкости нового состава ниже температуры ликвидус, показанной на диаграмме 1в [7].

Автор [7] показывает, что это снижение температуры кристаллизации и есть конституциональное переохлаждение, которое вместе с капиллярным и кинетическим переохлаждением на поверхности раздела может быть описано уравнением Гиббса-Томпсона.

С учетом кривизны линий ликвидус и солидус линейная форма представления изменения концентрации может быть заменена функцией изменения концентрации (линией ликвидус) более общего вида. Переохлаждение за счет поверхностной энергии в этом уравнении имеет тот же вид, что и для чистых металлов.

Следует отметить, что эффекты межфазного перераспределения компонентов проявляются с одной стороны именно благодаря неравновесному характеру кристаллизации, а с другой стороны, их уменьшение и исключение возможно созданием сверхнеравновесных условий, когда фиксируется исходный состав (а иногда и структура) жидкого расплава – бездиффузионное затвердевание. Исключим предельные скорости кристаллизации $V_{кр} \to 0$ (равновесие) и $V_{кр} \to \infty$ (образование аморфных и нано- структур). Наиболее распространенный в металлургической практике вариант, когда скорость кристаллизации конечна, но существенно выше скорости диффузии, как в твердой, так и жидкой фазе. В этом случае вблизи границы раздела фаз будет скапливаться примесь, что и наблюдается на практике.

Удаленные от фронта кристаллизации объемы жидкости имеют исходный состав и, соответственно, более высокую температуру начала кристаллизации. Следовательно, в этих слоях при достаточном теплоотводе могут создаться условия для гомогенного образования и роста отдельных кристаллов (рисунок 2). В то же время, диффузия в жидкой фазе происходит существенно быстрее, чем в твердой, и в реальных слитках ликваты, вытесненные быстро продвигающимся дендритным фронтом, должны ассимилироваться объемом жидкого остатка. Следовательно, температура начала кристаллизации центрального объема слитка понизится и понадобится больший отбор тепла.

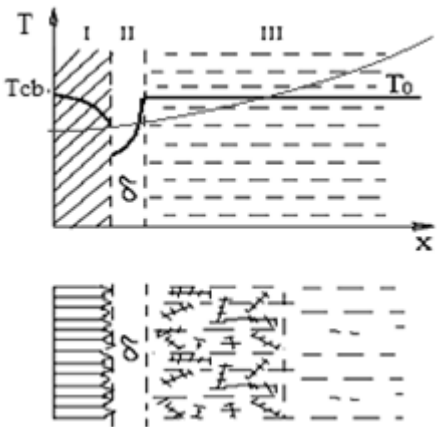


Рис. 2 – Мгновенное распределение равновесных температур начала затвердевания в кристаллизующемся объеме сплава (непрерывная линия – реальное распределение температуры расплава по радиусу): Зона I. Твердая фаза: температура начала кристаллизации (T_{cb}) максимальна вначале, но из-за изменения состава при накоплении примеси уменьшается по толщине слоя. II. Приграничный слой жидкой фазы с высоким содержанием оттесненной примеси: T_{cd} на границе раздела фаз минимальна. III. Объемы металла вдали от фронта кристаллизации: со снижением концентрации ликватов T_{cd} увеличивается до T_0 – температуры ликвидус расплава исходного состава.

Установлено, что подобное накопление примеси вблизи межфазной границы с образованием расплава, имеющего пониженную температуру начала кристаллизации, изменяет ее характер. Так, может происходить временная остановка или задержка продвижения плоского фронта кристаллизации, связанная с необходимостью создания дополнительного термического переохлаждения расплава этого состава, или изменение формы фронта кристаллизации на ячеистый и дендритный. При обычном характере распределения температур по сечению слитка, обуславливаемом теплоотводом, фактическое снижение температуры одновременно происходит и в более глубоких слоях жидкости. Удаленные от фронта кристаллизации объемы жидкости имеет исходный состав и, соответственно, более высокую температуру начала кристаллизации, что при наличии термического переохлаждения может вести к образованию центров кристаллизации и появлению отдельных кристаллов.

В рассматриваемом нами варианте это означает, что в пределах диффузионного слоя, где переохлаждение минимально (ввиду снижения переохлаждения из-за сегрегации примесей) вероятность зарождения кристаллов мала, в то время как рост уже существующих кристаллов (особенно вершин дендритов) может продолжаться.

Изменением условий тепло- и массообмена, а также гидродинамики движения расплава за счет применения внешних воздействий в значительной мере можно управлять формированием структуры реального стального слитка. Следует учитывать, что плоский фронт кристаллизации в реальных условиях реализуется редко. Кроме того, на поверхности формы всегда присутствуют шероховатости, которые становятся центрами кристаллизации и, затем, преимущественного роста кристалла. Вершина образовавшегося кристалла имеет наиболее благоприятные условия роста, поскольку оттесняет примеси в объем окружающей жидкости. Длительное существование жидкости в междендритных пространствах (существование твердо-жидкой зоны) является еще одним подтверждением снижения переохлаждения расплава при накоплении примеси.

Накопление примеси вблизи межфазной границы с образованием расплава с пониженной температурой начала кристаллизации, тормозящее ее, может быть преодолено либо дополнительным термическим переохлаждением расплава либо перемешиванием с расплавом с меньшим содержанием примесей. Последнее

реализуется, например, в технологии электрошлакового переплава, преимущества которой в обеспечении качества крупного слитка обсуждаются далее.

2. **Возможности управления затвердеванием при формировании крупного слитка.** Основные усилия технологов всегда были направлены на уменьшение перегрева при разливке стали, а также уменьшение объема жидкометаллической ванны и двухфазной зоны в затвердевающем слитке. Десятилетиями во всем мире пытались усовершенствовать технологию отливки крупных кузнечных слитков, используя продувку металла в изложнице инертным газом, его перемешивание, захолаживание внутренними холодильниками (как объемными, так и мелкодисперсными, вплоть до порошков) и в тонкостенных изложницах и другие методы внешних воздействий. Однако, получаемые результаты были нестабильными, особенно, при отливке крупных слитков.

Сегодня в промышленности работают три основные технологии получения крупных кузнечных слитков – отливка в изложницу, электрошлаковый переплав и электрошлаковая подпитка. Отливка слитков в изложницу практически доведена до совершенства и ожидать серьезных усовершенствований технологии, видимо, не приходится. Аналогичная ситуация, по-нашему мнению, и с методами электрошлаковой подпитки слитков, среди которых наилучшие результаты показывает сегодня BEST технология фирмы Böhler.

Так, BEST подпитка кузнечных слитков высокохромистой стали массой 50-70 тонн на фирме Böhler обеспечивает качество поковок роторов паровых турбин на рабочие температуры до 650 ^{0}C, которое другие производители достигают только ЭШП [11].

В технологии же ЭШП в последнее время создано несколько усовершенствований, которые, по – нашему мнению, позволяют значительно больше управлять затвердеванием крупных кузнечных слитков. Следует отметить, что возможность управления затвердеванием при ЭШП и, как следствие, повышения качества слитков, появилась благодаря применению токоподводящего кристаллизатора, предложенного в ИЭС им. Е.О. Патона в 70-е годы прошлого столетия (рис. 3) [12,13].

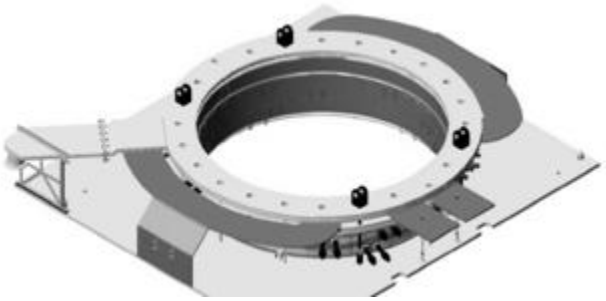


Рис.3 – 3-D модель токоведущего кристаллизатора, диаметром 3200мм.

Рассмотрим некоторые факторы, действующие в процессе кристаллизации и проявления их влияния в структуре крупного слитка, определяющие выход годного и качество крупного слитка, а также возможности управления этими факторами при ЭШП и, для сравнения, при разливке стали в изложницу.

2.1. Влияние геометрии слитка. Размеры слитка, отношение его высоты к диаметру варьируют в определенных пределах и влияние их на качество слитка известно. Так, при отношении высоты слитка H к его диаметру D в пределах 1, 5 -2,5 можно ожидать, что затвердевание в горизонтальном и вертикальном направлениях достигнут верха слитка и его оси одновременно. При уменьшении отношения диаметра к высоте слитка менее 1,5 преобладает затвердевание в вертикальном направлении, при этом уменьшаются усадочные дефекты, но усиливается А - сегрегация. При увеличении этого отношения до 3 затвердевание в горизонтальном направлении опережает таковое

в вертикальном. Увеличивается рыхлость, однако снижается химическая неоднородность и А - сегрегация.

У слитков ЭШП отношение H:D может быть больше значительно больше трех, что обеспечивает уменьшение доли головной и донной обрези. Например, массово производят высококачественные слитки ЭШП, размерами Ø1000 х 4000-6000 мм. При этом, неизбежная в обычном слитке осевая рыхлость отсутствует за счет постоянного обновления ванны жидкого металла и подпитки затвердевающего слитка.

Идея изменения геометрии слитка для улучшения условий его формирования путем разделения целого слитка на малые объемы не нова. Попытки реализовать ее при отливке слитка в изложницу описаны в работе [14]. Получены отдельные положительные результаты, но в промышленности они не нашли широкого применения, как и идея последовательной отливки слитка как матрешки – малый слиток вставляется в большую изложницу и затем отливается больший слиток и т.д. Такого рода попытки предпринимали и в специальной электрометаллургии - в небезызвестном процессе MHKW [15] эта идея осуществлялась по-другому. Отливали большой кузнечный слиток, его трепанировали и центральную часть (пораженную сегрегацией) удаляли, а оставшийся полый слиток использовали как кристаллизатор и в нем проводили ЭШП, заплавляя центральный объем слитка металлом переплавляемого расходуемого электрода. В силу целого ряда причин, включая растягивающие напряжения оболочки такого составного слитка–матрешки процесс MHKW также не прижился в промышленности. Сегодня исследования в этом направлении продолжаются и основаны они на применении метода электрошлаковой наплавки жидким металлом для укрупнения слитка [16]. Схематически этот метод получения крупного кузнечного слитка представлен на рис. 4.

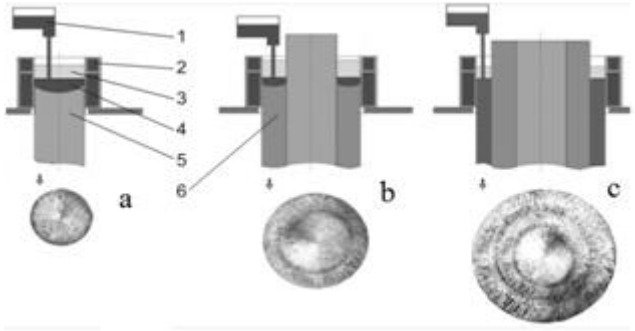


Рис. 4 – Многостадийный ЭШП ЖМ (электрошлаковый процесс с жидким металлом) для укрупнения слитка: а – первый слиток, выплавленный методом ЭШП ЖМ (может быть получен и традиционным ЭШП); слиток с кольцевым наружным слоем, полученным электрошлаковой наплавкой жидким металлом; в – слиток с двумя кольцевыми наружными слоями, полученными аналогично; 1- миксер-дозатор; 2- токоподводящий кристаллизатор; 3 – шлаковая ванна; 4 – металлическая ванна; 5 – слиток; 6- слиток второй стадии; 7 – слиток третьей стадии.

Наплавку на центральный слиток можно производить без снятия его с печи или, для получения дополнительного улучшения свойств, с переворотом его вверх дном (паркетное расположение дендритов основного и наплавленного слоя). Результаты математического моделирования этого процесса приведены в работе [16]. Рассмотренный при моделировании вариант укрупнения слитка слоя показал, то, что параметры состояния металла в двухфазовой зоне для укрупняемого слитка намного лучше, чем в сплошном слитке того же диаметра: размеры карбидов и расстояния между осями дендритов второго порядка в каждом слое (даже в центральной части) существенно ниже.

Многолетняяя промышленная эксплуатация электрошлаковой наплавки при производстве валков прокатных станов на НКМЗ (Украина) подтверждает высокое

качество зоны сплавления при электрошлаковой наплавке даже при использовании разнородных сталей центрального слитка и наплавленного слоя.

Дополнительные преимущества этого процесса, обусловленные использованием прямой заливки жидкого металла, будут рассмотрены ниже.

Поскольку в силу двухстадийности укрупнение слитков методом наплавки априори дороже, чем обычный ЭШП, то и применять этот метод целесообразно для более дорогих сплавов. Мы полагаем, что укрупнение найдет свое место, прежде всего, в производстве крупных кузнечных слитков из суперсплавов, поскольку на сегодня максимальный диаметр таких слитков ограничен 1000мм из-за образования пятнистой ликвации. Получение качественного слитка из суперсплавов большего диаметра особенно важно в связи с планами перехода на рабочие температуры пара 700-750 ^{0}C в тепловой энергетике.

2.2. Уменьшение объема ванны жидкого металла (без изменения геометрии слитка). Следует отметить, что при формировании крупного слитка длительность разливки значительно меньше времени затвердевания и, поэтому, ванна жидкого металла не намного меньше объема формы. Затвердевание происходит в течение длительного времени, а перемешивание ограничивается естественной конвекцией и, естественно, образование ликвационных и усадочных дефектов неизбежно.

Ускорить кристаллизацию слитка, можно создав условия для образования равноосных кристаллов. Для этого нужно повысить температуру ликвидус центрального объема слитка, уменьшив содержание ликвирующих примесей и углерода. Такой подход реализован в технологиях отливки крупных слитков, предусматривающих снижение содержания углерода в каждом последующем разливаемом ковше. Однако, и в этом случае образуемая в результате ванна жидкого металла, хотя и имеет более благоприятный, с точки зрения ускорения кристаллизации состав, весьма велика и ее затвердевание сопровождается всеми проблемами, описанными выше.

Применение перемешивания двухфазной зоны с одной стороны ускоряет затвердевание, но с другой стороны приводит к усилению зональной неоднородности, в частности шнуровой и пятнистой ликвации. В этих условиях увеличение диаметра и массы слитка автоматически означают ухудшение его металлургического качества.

Совершенно иначе происходит процесс формирования слитка при ЭШП (в любом варианте его реализации). Глубина жидкометаллической ванны при традиционным ЭШП обычно не превышает радиуса слитка, а при новых разновидностях процесса с применением токоподводящего кристаллизатора (ЭШП ДС и ЭШП ЖМ) может быть уменьшена еще более существенно.

Первый способ, который мы хотели бы обсудить в настоящей статье это ЭШП ДС (электрошлаковый процесс с двумя независимыми цепями тока)[12]. В ЭШП ДС особенно привлекает то, что применение двух независимых цепей подачи тока к шлаковой ванне позволяет варьировать соотношение мощности на электроде и кристаллизаторе. Последнее, в свою очередь, позволяет в широких пределах изменять производительность переплава (вплоть до остановки формирования слитка без замораживания его верхней части). Это означает, что при ЭШП ДС (также как и при холодноподовых электроннолучевом и плазменнодуговом переплавах) мощность переплава и его производительность практически независимы и можно сформировать качественный слиток с весьма небольшой жидкометаллической ванной (рисунок 6).

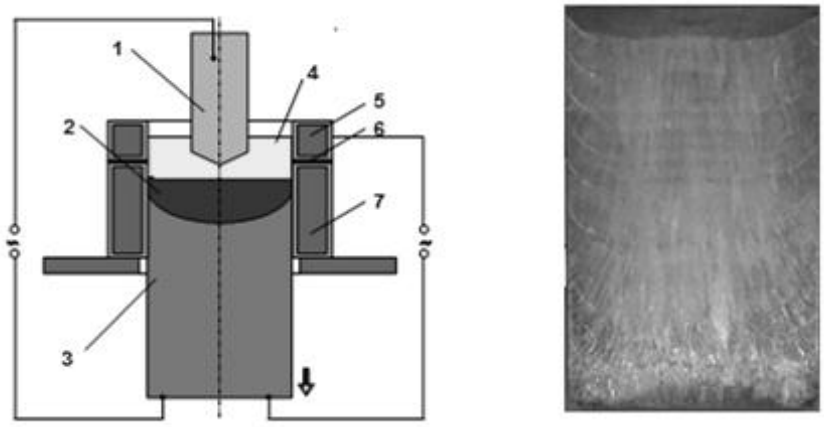


Рис. 6 – ЭШП ДС: а -схема (два независимых источника тока): 1-расходуемый электрод, 2 –ванна жидкого металла, 3-слиток, 4-шлаковая ванна; 5,6-,7 – токоподводящий кристаллизатор; б – макроструктура слитка ЭШП ДС диаметром 350 мм.

Кроме того, при применении ЭШП ДС картина конвективных потоков в жидкометаллической ванне существенно изменяется, что требует углубленных исследований. Еще предстоит выяснить и то, каковы реальные возможности уменьшения скорости плавления расходуемых электродов и, следовательно, каковы пределы уменьшения глубины жидкометаллической ванны, допустимые с технической точки зрения и рациональные с точки зрения эффективности.

Уже сейчас понятно, что ЭШП ДС позволяет существенно снизить глубину металлической ванны, что обеспечивает формирование слитка с малым развитием ликвационных процессов. Схема ЭШП ДС обеспечивает превосходное управление процессом и стабильную работу печи на различных режимах.

Следует также ожидать, что ЭШП ДС будет эффективен для получения крупных слитков сталей и сплавов, где наряду с качеством важны выход годного и экономичность процесса.

2.2. Перегрев металла. Как показано выше, в электрошлаковых процессах объем металлической ванны при производстве крупного слитка может быть значительно уменьшен. Однако, снижение производительности процесса приводит к повышению расхода электроэнергии, что снижает эффективность. Поэтому помимо уменьшения глубины ванны следует снижать перегрев металла, создавая условия ускорения кристаллизации. Известно, что высокий перегрев стали ведет помимо удлинения времени затвердевания к общему огрублению структуры слитка, усилению зональной ликвация, образованию горячих трещин. Кроме того, при увеличении перегрева увеличивается усадка металла в жидком состоянии.

Фактически перегрев это единственный технологический фактор, который невозможно изменить ни при стандартной разливке стали в изложницу, ни при классическом ЭШП. В первом случае перегрев необходим, чтобы обеспечить разливаемость большой массы металла, а во втором - из-за невозможности вести переплав ниже некоторого минимального тепловложения.

Значительное снижение перегрева обеспечивает процесс электрошлакового переплава с жидким металлом (ЭШП ЖМ). В этом случае, металл подается из обогреваемого устройства, а путь его до кристаллизатора невелик. Производительность процесса ЭШП ЖМ в отличие от традиционного ЭШП определяется не скоростью плавления электрода, а скоростью затвердевания слитка. Кроме того, в электрошлаковых технологиях с использованием жидкого металла можно применять шлаки с пониженным (на 100-200°С ниже температуры солидус металла)

температурным интервалом плавления.

Применение таких шлаков способствует уменьшению удельного расхода электроэнергии и уменьшению тепловложения в ходе процесса, что является залогом улучшения структуры формирующегося слитка за счет ускорения затвердевания.

Следовательно, применение жидкого металла в процессе ЭШП позволяет существенное расширить возможности управления затвердеванием и, как следствие, повысить металлургическое качество производимых слитков.

Вопросы о граничных пределах массы слитков, изготавливаемых тем или иным методом, а также экономической эффективности технологий для обоснованного этого или того метода требуют дополнительной проработки, однако уже сегодня понятно, что применение ЭШП становится тем более эффективным, чем выше масса выплавляемого слитка.

Заключение. Для ускорения кристаллизации двух- (много-) компонентного расплава перед фронтом кристаллизации необходимо дополнительное снижение температуры, чтобы преодолеть «конституциональное» переохлаждение, возникающее из-за при накопления примеси. Это возможно путем создания условий для образования равноосных кристаллов, например, путем повышения температуры ликвидус стали центрального объема слитка, что возможно уменьшением содержания примесей и углерода. При ЭШП преодоление накопления примесей в центральном объеме («конституционального» переохлаждения) происходит автоматически при пополнении жидкометаллической ванны металлом постепенно плавящегося электрода.

Новые технологии ЭШП (ЭШП ЖМ, ЭШП ДС) дают возможность управления глубиной жидкометаллической ванны. Это позволяет снизить степень развития ликвационных процессов при затвердевании и получать крупные слитки высокого качества из чувствительных к сегрегации сталей и сплавов. Вопрос о граничной массе слитков и экономической эффективности технологий для детерминированного выбора того или другого способа требует дополнительного изучения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tanaka, Y.: Recent Trends and Developments in the Heavy Open-Die Forging Industry in Japan; Proc. IFM- 2011, Pittsburgh, USA, 2011, P.29-36

2. Иванцов Г. П. «Диффузионное» переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава. Доклады АН СССР.– т.81.– 1951.– № 2.- С.179-182.

3. Tiller, W. A.; Rutter, J. W. The effect of Growth Conditions upon the Solidification of a Binary Alloy// Canadian journal of physics.- 34.-1956.- P.96.

4. Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали.- М.: Металлургия, 1958.

5. Чалмерс, Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.

6. Flemmings, M.C. Solidification Processing// McGraw-Hill: New York.-1974.

7. Stephen, D. H. Theory of solidification// Port Chester: Cambridge University Press, 2001.

8. Оно А. Затвердевание металлов.-М.: Металлургия. 1980. 152 с.

9. http://en.wikipedia.org/wiki/Undercooling

10. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка.- М.: Металлургия, 1987.

11. Kern T.-U., Scarlin B., Donth B., Zeiler G., DiGianfrancesco A. The European COST536 project for the development of new high temperature rotor materials// Proc.of Int.Forgemasters meeting - IFM-2008.-Sant-Ander (Spain), September 2008.-CD.

12. Medovar, L. et al: ESR with two power sources and process control//Proc. of LMPC 2005.- CD.

13. Holzgruber, H., et al.: Verification of the theoretical considerations regarding the design challenges of large sized ESR Plants; Proc. of Int. Forgemasters meeting IFM- 2011, Pittsburgh (USA).- 2011.- P.189-194.

14. Патон Б.Е., Медовар Б.И. Многослойная сталь в сварных конструкциях.-К.:

Наукова Думка.-1984.-284 с.

15. Mitchel, A. The prospects for large Forgings of segregation-sensitive alloys; Advances in electrometallurgy.- N2.- 2005.- P.2-6.

16. Mahnenko, V.I. et al.: New method of low segregation ESR forging ingots production (computer simulation of the ESR ingot enlargement); Proc.of Int.forgemasters meeting IFM-2008.-Sant-Ander (Spain), September 2008.-CD.

УДК 669.184.66(951)

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ КИСЛОРОДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ (ГКР) ВНЕДРЕННАЯ НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И КИТАЙСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Нефедов Ю.А., Садовник Ю.В. (НМетАУ), Ян Ху. (КНР)

Технологическая революция в производстве коррозионностойких сталей произошла в начале 60-х годов прошлого столетия. Ее суть заключалась в пространственном разделении энергетического (плавление) и технологического (рафинирование) периодов плавки. Появляются новые процессы VOD и AOD, стремительно растет доля выпускаемых специальных сталей, т.н. особонизкоуглеродистых с повышенной коррозионной стойкостью.

Все это вызвало к жизни и разработку отечественного метода производства коррозионностойких сталей под названием процесс газокислородного рафинирования (ГКР). Первые опыты были проведены в Проблемной лаборатории Днепропетровского металлургического института в конце 1972 г. на опытной установке емкостью 1,0 т. Они позволили установить работоспособность идеи, отработать основные требования к технологии процесса и необходимого оборудования. Были получены первые авторские свидетельства на реализацию новой идеи.

В 1980 г. правительством страны было принято решение о строительстве промышленного конвертера ГКР емкостью 60 т на заводе «Днепроспецсталь», генеральным проектировщиком стал Укргипромез (Запорожский филиал). Этот агрегат находится в промышленной эксплуатации с июня 1987 г.

На Миргородском арматурном заводе в 2002 году был пущен в эксплуатацию 5,0 т конвертер, работающий по технологии ГКР.

В последнее время внимание разработчиков привлекли возможности тиражирования технологии за рубежом, в частности, в КНР. Было разработано и передано в различные фирмы КНР лицензионное соглашение на неисключительное право пользоваться технологией ГКР.

Юго-западной компанией нержавеющих сталей (провинция Сычуань, КНР), в апреле 2006 года, был пущен в промышленную эксплуатацию мини-завод по производству 300 тыс.т коррозионностойких сталей в виде непрерывно литых слябов 480 х 150, который включает 50 т электропечь с трансформатором 25 МВА, конвертер ГКР емкостью 60 т, установку печь-ковш и 2-х ручьевую МНЛЗ.

Конструкция конвертера ГКР с удельным объёмом 0,65 $м^3$/т включает наличие съёмного днища и сталевыпускного отверстия для раздельного выпуска металла и шлака, а, также, три донных дутьевых устройства, установленных в днище в плоскости цапф конвертера (рис. 1) , что способствует снижению уровня вибраций конвертера. Футеровка днища конвертера выполняется из периклазоуглеродистых, а стены – из доломитовых блоков длиной до 700 мм, изготовленных с применением земляного воска, что предохраняет их от гидратации. Наличие парафина увеличивает длительность разогрева футеровки конвертера до 30 часов, что в 1,5-2,0 раза больше,

чем для периклазохромитовых изделий. При разогреве парафин выплавляется из доломитовых кирпичей и стекает в полость конвертера, а затем сливается в ёмкость.

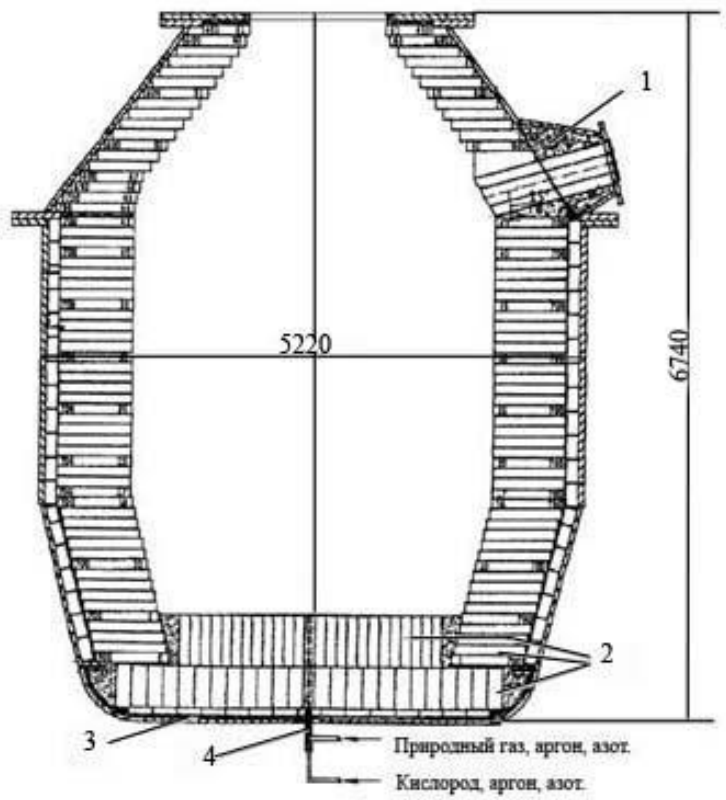


Рис. 1 – Схема конвертера ГКР емкостью 60 т (Юго-Западная компания, КНР); 1- летка для выпуска металла; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – съемное днище; 4 – донные дутьевые устройства.

Сливное отверстие конвертера, выполняется в периклазоуглеродистом моноблоке и имеет стойкость около 200 плавок. Симметричная горловина конвертера выполнена с углом наклона 53 градуса, что позволяет разместить металл и шлак при новой футеровке на 100 мм ниже фурм и горловины конвертера и работать без образования шлако-металлических настылей. Перечисленные особенности в конструкции футеровки конвертера, а также, параметры технологии продувки, позволили продлить срок её службы до 150 плавок.

Бункерная эстакада для подачи в конвертер сыпучих материалов расположена на уровне рабочей площадки конвертера и состоит из 8 расходных бункеров и промежуточного бункера, расположенного выше среза горловины конвертера. Сыпучие материалы попадают в промежуточный бункер с помощью круто-наклонного конвейера. Система позволяет с помощью системы конвейеров и труботечек, дозировано загружать сыпучими материалами лотки, установленные на нулевой отметке сталеплавильного цеха и отказаться от традиционной схемы, предполагающей наличие расходных бункеров на отметке свыше 30 метров.

Газовые сети конвертера оборудованы регулирующими и отсечными клапанами компании Emerson (США) - ведущей фирмой в мире по изготовлению такого оборудования, позволяющего выдержать необходимое соотношение расходов кислорода и аргона 1 : 10, в конце окислительного рафинирования.

Сортамент производимых сталей приведен в таблице и кроме широко известной марки 304 , представлен, в основном, сталями группы 200, к которым относится и индийская сталь J4. Это хромомарганцовистые стали с относительно невысоким содержанием никеля, которые используются, в основном, для облицовки и

аналогичных классов изделий. Особой популярностью на китайском рынке (свыше 70% общего объёма производства) пользуется сталь марки J4.

Таблица – Сортамент коррозионностойких сталей

Марка стали	Химический состав в % масс:								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Cu
AiSi304	0,03 -0,08	≤1,0	≤2,0	≤0,035	≤0,020	8,0 -10,0	17,0 -19,0	-	-
AiSi201	0,08 -0,11	≤0,75	6,6 -7,5	≤0,045	≤0,02	4,0 -4,5	16,5 -17,5	0,20 -0,25	-
AiSi205	0,08 -0,11	0,20 -05	17,0 -18,0	≤0,045	≤0,020	1,5 -2,0	17,0 -18,0	0,32 -0,45	2,5 -2,8
J4	0,04 -0,09	0,35 -0,55	9,0 -9,5	≤0,045	≤0,020	0,8 -1,0	14,5 -15,5	0,10 -0,15	1,5 -1,8

В конвертере ГКР при выплавке коррозионностойких сталей обеспечено не только обезуглероживание высокохромистого расплава, но и, при необходимости, легирование металла газообразным азотом и его десульфурация.

Шихтовыми материалами для выплавки легированного полупродукта являются: лом углеродистых и коррозионностойких сталей, хромистый чугун (4,5% C, 3,6% Cr, 0,05% P) и углеродистый феррохром (ФХ800). Исходный полупродукт содержит 1,5 - 4,5% C, 13,0 - 19,0% Cr, никель в пределах марочного состава и имеет температуру 1450 ^{0}C - 1620 ^{0}C. К ограничениям, относится не более 0,2% кремния в полупродукте и минимальное количество электропечного шлака, попадающего в конвертер, что достигается скачиванием электропечного шлака из передаточного ковша.

Основным отличием рассматриваемого процесса ГКР является повышенное по сравнению с процессом АОД содержание углерода в исходном полупродукте, которые в 80% случаев составляет 3,2-3,6%. В первый период ГКР продувка ведётся чистым кислородом, а второй – аргонокислородной смесью. Обезуглероживание высокохромистого расплава в первом периоде при его температуре около 1660 ^{0}C (рис.2) происходит практически без окисления хрома, которое при продувке чистым кислородом начинается при ≤0,25% C. Температурный режим процесса в заключительный период продувки регулируется присадками извести. Несмотря на то, что первый период управления продувкой идёт в автоматическом режиме, рекомендуется за 2 – 3 минуты до его окончания делать повалку конвертера с целью отбора пробы металла и замера его температуры, что позволяет уточнить момент перехода ко второму периоду продувки аргоно (азото) – кислородной смесью.

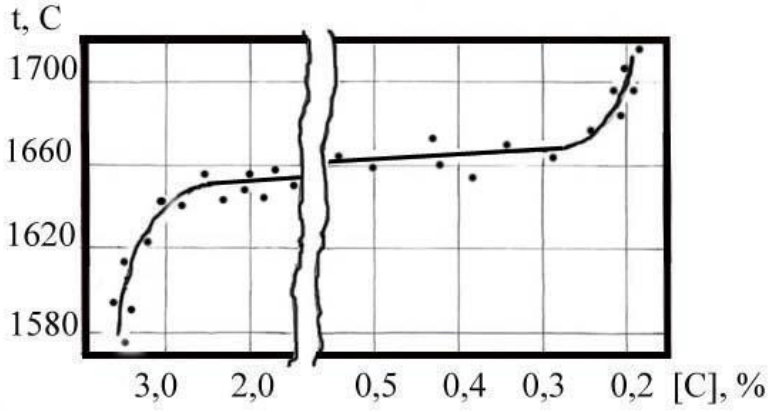


Рис. 2 – Изменение температуры высокохромистого расплава при его обезуглероживании в первом периоде продувки.

Второй период проводится по специальной программе, учитывающей все параметры процесса с целью получения необходимого конечного содержания углерода в производимой стали. Длительность второго периода составляет около 10 минут. При этом, практически, не происходит повышения температуры расплава, что свидетельствует об отсутствии процесса окисления хрома.

Все перечисленные в таблице марки стали, продувались на втором этапе обезуглероживания азотокислородной смесью, даже марки 304. Благодаря относительно высокой температуре обезуглероживания металла, достаточно высокой скорости окисления углерода и значительной окисленности расплава и другим факторам, использование азотокислородной смеси не вызывает увеличение азота в стали свыше 0,08-0,09%. Продувка конверторной ванны чистым аргоном в восстановительный период плавки позволяет снизить его содержание до 0,03-0,04% в стали марки 304.

Восстановительный период плавки для сталей группы 200 и J4 проходил в два этапа. В первом восстанавливают окислившийся ранее хром, во втором легируют расплав марганцем с продувкой ванны азотом, или азото-аргонной смесью в зависимости от требований к содержанию азота в готовой стали. Расход кремнистых восстановителей составляет около 13 кг\т, а продолжительность восстановительного периода – 7-10 минут. Для легирования используется электролитический марганец, содержащий 99,8% Mn и 0,02% C, который присаживают в конвертер совком, после восстановления хрома.

Благодаря доломитовой футеровке и наведению шлака с основностью ~2,0 содержание серы в готовом металле в восстановительный период составляет 0,005-0,009%. При необходимости её снижения производится частичное скачивание восстановительного шлака и наведение нового добавками извести.

Общая продолжительность процесса ГКР составляет 60-65 минут.

Для китайского рынка нержавеющих сталей наибольший интерес представляет переработка процессом ГКР полупродукта с высоким содержанием углерода. Поэтому Юго-Западная компания нержавеющих сталей после годовой эксплуатации ГКР приняла решение о строительстве еще одного конвертера ГКР, с достижением запланированного объема производства – 300 000 тонн слябов в год.

Выводы. Отечественная технология газокислородного рафинирования коррозионностойких сталей подтвердила технико-экономическую конкурентоспособность в сравнении с методами VOD и AOD.

Полученные результаты выплавки коррозионностойких сталей различной сортаментной группы на отечественных предприятиях послужили основанием для широкомасштабного внедрения технологии ГКР на китайских сталеплавильных предприятиях.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С КАРБОНИТРИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Пройдак Ю. С., Поляков Г. А., Трегубенко Г. Н., Лелеко Д. В.
Национальная металлургическая академия Украины

Введение. В настоящее время низколегированные стали типа ГСЛ применяются для изготовления отливок деталей ответственного назначения и повышенной прочности, работающих в диапазоне температур от -40^{o}C до +450^{o}C. Например, сталь 20ГСЛ используют для производства деталей гидро-, паро- и газовых турбин, деталей оборудования атомных электростанций, станций теплоснабжения,

теплоэлектроцентрали, ядерных реакторов и установок, а также деталей сварно-литых конструкций с большим объемом сварки. Соответственно повышение прочности низколегированных кремниймарганцевых сталей обеспечивает: увеличение срока службы и снижение затрат и времени на ремонтные работы; повышение эксплуатационной надежности; снижение металлоемкости.

Состояние вопроса. Для получения высоких прочностных свойств низколегированные кремниймарганцевые стали содержат достаточно большую концентрацию кремния, что ухудшает их ударно-пластические характеристики. Для уменьшения охрупчивающего влияния кремния и повышения механических и эксплуатационных свойств низколегированных кремниймарганцевых сталей нами предложено их комплексное микролегирование азотом (0,012-0,025%), титаном (0,012-0,040%) и алюминием (0,02-0,10%). Комплексное микролегирование обеспечивает повышение механических свойства кремниймарганцевых сталей при комнатной и низких температурах (до –60^{o}C) благодаря измельчению зеренной структуры металла, а при повышенных температурах (250-450^{o}C) – за счет упрочнения объема зерен мелкодисперсными карбонитридами титана, а их границ – нитридами алюминия.

Основная часть исследований. На основании проведенного комплекса научных исследований [1], [2] разработана технология производства экономнолегированных сталей с карбонитридным упрочнением для энергетического машиностроения. Согласно рекомендациям разработанной технологии в восстановительный период плавки необходимо выполнять раскисление, десульфурацию, легирование и доводку металла по химическому составу и температуре. Для получения металла высокого качества необходимо, чтобы в нем содержалось не более 0,002— 0,003 % 0_2 и менее 0,005—0,01 % S. Предложено применять следующие методы расскисления: осадочное, при котором в качестве раскислителей используются ферромарганец, силикомарганец, ферросилиций, силикокальций, алюминий, сплавы марганца, кремния и другие, вводимые непосредственно в металл; диффузионный. Следует отметить, что раскислительная способность [Mn] и [Si] при температурах жидкого металла невысокая. Наиболее полное раскисление металла обеспечивается присадками алюминия, который широко используется как для предварительного, так и для окончательного раскисления стали.

При диффузионном раскислении кислород переходит из металла в шлак в соответствии с законом распределения Нернста-Шилова (L=[%0]/(%FeO). Для протекания процесса необходимо, прежде всего, обеспечить низкую концентрацию закиси железа в шлаке. С этой целью шлак раскисляют порошками кокса, 75%-ного ферросилиция, силикокальция, алюминия и другими раскислителями, у которых плотность меньше, чем у шлака, или близка к ней. При достаточно низком содержании закиси железа в шлаке происходит диффузия кислорода из металла в шлак. Диффузионные процессы протекают очень медленно. Для их ускорения необходимо интенсивно перемешивать металл со шлаком и резко увеличить удельную поверхность соприкосновения. Этого можно достичь, обрабатывая металл хорошо раскисленным шлаком в ковше во время выпуска или используя электромагнитное перемешивание и продувая металл инертными газами.

Когда в конце окислительного периода содержание углерода уменьшается по сравнению с нижним пределом на 0,1 %, производят науглероживание металла. Для этого на его зеркало подают сухой молотый кокс, графит или молотый электродный бой, если в металл не присаживают углеродистые ферросплавы.

Коэффициент усвоения углерода из электродного боя 70-80 %, из кокса 60-70 %-в зависимости от чистоты науглероживателя, степени окисленности металла и температуры. Процесс растворения порошкообразных углеродистых материалов в хорошо нагретом металле протекает быстро - в течение 1-2 мин. После науглероживания металла начинается восстановительный период плавки.

Рекомендуемые технологии восстановительного периода: под карбидными шлаками; под белыми шлаками; под магнезиально-шамотными шлаками; комбинированный процесс.

Белые и карбидные шлаки - высокоосновные с низким содержанием окиси железа. Основные различия между ними заключаются в том, что в белых шлаках карбида кальция содержится меньше 1 %, в карбидных 1-3 % (свободного углерода - до 0,5 %); концентрация фтористого кальция и основность у карбидных шлаков также выше, чем у белых.

Белые шлаки раскисляются присадками порошков кокса, ферросилиция (75 %), силикокальция и алюминия, а карбидные - углеродом молотого кокса и карбидом кальция.

При восстановлении под карбидными шлаками науглероживание металла протекает со скоростью 0,02-0,05 % [С]/ч и выше, под белыми шлаками - до 0,02 % [С]/ч.

Металл после скачивания шлака предварительно раскисляют ферромарганцем, силикомарганцем, ферросилицием, алюминием, силикокальцием и др. Обычно вводят 0,15-0,2 % Si и около 0,05 % Al. Кислород наиболее полно и быстро удаляется при раскислении металла алюминием (1-2 кг/т). Положительный эффект достигается только в том случае, когда дальнейшее рафинирование ведется под хорошо раскисленными шлаками.

По окончании предварительного раскисления в печь вводят смесь шлакообразующих материалов в количестве 3-4 % от массы металла, состоящую из 70 % извести, 20-25 % шамотного боя и 5-10 % плавикового шпата. Длительность присадки и плавления шлаковой смеси обычно не превышает 20-25 мин.

Во время плавления шлаковой смеси для предварительного раскисления шлака используют порошок кокса и печь уплотняют. В период проплавления шлаковой смеси печь работает с повышенной мощностью, по окончании процесса ее переключают на пониженное напряжение.

Первая шлаковая смесь состоит из порошков кокса (1-2 кг/т), 65-75 %-ного ферросилиция (1 кг/т) и извести. После выдержки в течение 10 мин металл и шлак перемешивают. Через каждые 8-10 мин подают раскислительные смеси, состоящие из порошков ферросилиция (0,7 кг/т), силикокальция (0,7 кг/т) и извести. Для более тщательного раскисления в последнюю смесь вводят порошок алюминия (около 0,5 кг/т).

Хорошо раскисленные шлаки получают, поддерживая в печи восстановительную атмосферу и положительное давление. Для этого печь тщательно герметизируют, а на шлак подают порошок кокса.

В случае выплавки сталей с низким содержанием углерода (меньше 0,1% С) для раскисления шлака углеродистые материалы не используются.

Длительность рафинирования при выплавке большинства марок сталей 50-70 мин. Раскисление и обессеривание металла ведут в ковше во время выпуска. Перед выпуском на дно или борт ковша вводят на штангах 1,5 кг/т алюминия, затем из печи выпускают высокоосновный жидкоподвижный хорошо раскисленный шлак. После обработки металла в ковше электропечными шлаками содержание кислорода в металле уменьшается с 0,006 до 0,004.%, серы - с 0,03 до 0,005 %. Состав шлака в ковше после выпуска, %: (46 ± 3)CaO; (15 ± l)SiO_2; (15± 3)MgO; (10 ± 1,5) $A1_2O_3$; (11 ± l,4)CaF_2; менее 1 FeO.

Конечное раскисление металла алюминием 0,8 кг/т можно также проводить и в ковше. В этом случае шлак после выпуска содержит 50—55 % CaO; 7-12 % MgO; 18-22 % $Si0_2$; 12-17 % $A1_20_3$; 3-5 % CaF_2; менее 0,5 % FeO.

Микролегирование азотом необходимо осуществлять азотированным феррохромом марки ФХ600Н (~0,35 кг/т), который присаживают в ванну вместе с

ферросплавами после удаления из печи шлака окислительного периода, или азотсодержащей лигатурой (~1 кг/т). При этом азотсодержащая силикомарганцевая лигатура не прокаливается и присаживается в ванну в состоянии поставки.

При выплавке сталей с карбонитридным упрочнением ввод титана в виде ФТи70 осуществляется при выпуске по заполнении ¼ ковша из расчета на 0,04 – 0,05 % в жидком металле, а присадка алюминия на 0,05 ÷ 0,06 % мас. осуществляется на штанге, которая устанавливается в ковше до выпуска. Силикокальций в кусках присаживается на дно ковша перед выпуском в количестве 1,5 кг/т.

Вывод. Разработанная технология прошла успешную апробацию в условиях ОАО «Армапром» при производстве стали 20ГСЛ комплексно микролегированной азотом, титаном и алюминием.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лелеко Д.В., Трегубенко Г.Н., Поляков Г.А. / Анализ влияния состава низколегированной стали на ее прочностные свойства при повышенных температурах // Сборник научных трудов ЗГИА «Металлургия». Выпуск № 1. Запорожье - 2014г. С 36-42.

2. Doskonalenie technologii produkcji staliwa niskostopowego modyfikowanego azotem, tytanem i aluminium dla zastosowania w podwyższonej temperaturze / Leleko D.V., Tregubenko G.N., Polykov G.A., Burbelko A.O. // XV INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE «New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering». Czestochowa-2014. C. 130-133.