

Содержание в шлаке, %:		
MnO	21,2	22,2
SiO ₂	50,3	48,6
CaO	13,5	11,6
MgO	2,2	1,0
Al ₂ O ₃	8,5	10,3
Кратность шлака	1,03	0,93
Отношение (Na ₂ O + K ₂ O)/SiO ₂ в шлаке	0,078	0,128
То же (CaO + MgO)/SiO ₂	0,31	0,26

Увеличение содержания окислов натрия и калия в шлаке с 3,9 до 6,2% повысило его жидкоподвижность; шлак практически полностью сливался из ковша.

Щелочных окислов в атмосфере воздуха непосредственно у горновой площадки и в леточной камере не обнаружено.

Вязкость шлака, содержащего 4,7% окислов щелочных металлов, при 1450°C составляет 0,81 Н·с/м². Повышение содержания в шлаке окислов натрия и калия до 7,4% уменьшает вязкость почти на 25%, а при содержании этих окислов 15,3% вязкость шлака составляет 0,4 Н·с/м² [1].

В связи с этим представляет интерес рассмотреть влияние вязкости шлакового расплава на процессы формирования металлической фазы в ванне печи и разделения металла и шлака при их одновременном выпуске.

Скорость осаждения корольков металла в шлаке (v_0) можно представить уравнением [2]:

$$v_0 = 272,5 r^2 (\rho_m - \rho_{ш}) / \eta_{ш} \quad (1)$$

где ρ_m и $\rho_{ш}$ — плотности металла и шлака;
 r — радиус капли металла;
 $\eta_{ш}$ — вязкость шлака.

Если принять разность в плотностях силикомарганца и шлака 3500 кг/м³, вязкость шлака 1,2 Н·с/м² и толщину шлакового слоя в печи 0,8 м, то для осаждения корольков разных размеров r в ванне печи потребуется следующее время τ :

$r, 10^{-2}$ мм	1,0	5,0	10
$v_0, 10^{-2}$ мм/с	7,94	198,7	794
$\tau, с$	828	39,6	10,8

Таким образом, минимальный радиус королька силикомарганца, при котором возможно его осаждение на подину печи через шлаковый слой в период между выпусками (120 мин), составляет около 0,1 мм. Корольки меньшего размера остаются в шлаке и при выпуске расплава из печи уносятся в шлаковую чашу.

Вязкость шлака влияет и на коагуляцию капель металла, которые осаждаются через шлаковый слой. Время T , в течение которого количество мелких капель радиуса r уменьшается в два раза в результате коагуляции с крупными каплями радиуса R может быть подсчитано [2] по формуле

$$T = \frac{32\eta_{ш}}{\pi g N [(R+r)^2 - R^2](R^2 - r^2)(\rho_m - \rho_{ш})} \quad (2)$$

где g — ускорение свободного падения;
 N — количество крупных капель в 1 см³ расплава.

В связи с этим важное практическое значение имеют кратность шлака, наблюдение графика выпусков и их продолжительности. При повышении кратности шлака и задержке выпусков количество шлакового расплава в печи растет, что может повлечь за собой увеличение потерь металла. С этой точки зрения «удлинение» выпусков тоже нецелесообразно.

При продолжительности выпуска 35—40 мин основная масса металла выходит в первые 10—15 мин,

а затем шлак и сплав выходят одновременно. В конце выпуска количество выходящего совместно со шлаком металла несколько возрастает вследствие неполного разделения металлической и шлаковой фаз в электропечи и выдавливания расплава из «ложной» подины оседающей шихтой.

Если слой шлака, перетекающего из ковша в чашу, имеет толщину 0,05 м, то для осаждения из него корольков разных размеров r требуется следующее время τ :

$r, мм$	1	2	3
$v_0, мм/с$	7,93	31,8	71,6
$\tau, с$	6,31	1,57	0,70

Скорость перелива ($v_{п}$) шлака из ковша в чашу может быть рассчитана из выражения

$$v_{п} = p / \rho s \tau, \quad (3)$$

где p — масса шлака за выпуск (30 т);
 ρ — плотность шлака (2,8 т/м³);
 s — площадь поперечного сечения шлаковой струи (0,90 м²);
 τ — продолжительность выпуска (40 мин = 2400 с).

Подсчет по этим данным дает 0,497 м/с. Если учесть, что расстояние от центра до носка ковша составляет 1,32 м, то при такой скорости перелива шлака в ковше могут осесть корольки, радиус которых не менее 2 мм. Корольки меньшего размера будут унесены потоком шлаковой струи в чашу.

Исследованиями распределения корольков металла в «замороженных» шлаковых чашах установлено, что при обычной технологии на дне чаши образуется шлакометаллический слой высотой до 0,4 м с крупными (более 5 мм) включениями металла. Насыпная масса этого слоя (фракция 20—10 мм) составляет в среднем 1746 кг/м³, а общее содержание марганца в нем равно 37,3%. В отдельных случаях на дне чаши образуется сплошной слой металла толщиной до 35 мм. В среднем потери марганца в виде корольков составляют 7,1%.

На опытных плавках с пегматитом высота шлакометаллического слоя на дне чаши не превышала 0,2 м. При этом корольки, имевшие размер до 3 мм, не образовывали единых скоплений металла. Насыпная масса шлакометаллической смеси той же фракции 20—10 мм составила 1506 кг/м³, а содержание марганца в ней было 23,4%. Средние потери марганца составили 1,2%.

Разработанная технология выплавки силикомарганца отличается от существующей преимущественно более благоприятными кинетическими закономерностями восстановления марганца и кремния, условиями формирования металлической фазы в ванне печи и разделения металла и шлака при одновременном их выпуске. Себестоимость силикомарганца при выплавке на шихте с пегматитом в мощных электропечах получается несколько меньшей, чем на обычной шихте.

Список литературы

- Ткач Г. Д., Кучер А. Г., Гасик М. И. — В кн.: Технический прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов (Тезисы докладов 2-й н.-т. конференции ферросплавщиков Украины). Днепропетровск, 1975, с. 10—11.
- Плинер Ю. Л. — «Металлотермия», М., «Металлургия» 1967 (Ключевский завод ферросплавов. Сб. № 3), с. 67—72.

УДК 669.18

Прямое легирование стали в условиях минерально-сырьевой и энергетической базы черной металлургии СНГ

(В порядке обсуждения)

© М. И. Гасик, Н. П. Лякишев,
Б. Ф. Величко, А. В. Коваль
и В. А. Гаврилов

Государственная металлургическая академия Украины
и Институт металлургии им. А. А. Байкова

Общая постановка вопроса

В последние десятилетия работы Донецкого политехнического института, ЦНИИчермета, ряда металлургических предприятий бывшего СССР (ныне России и Украины) представляют процесс легирования жидкого металла в печи (ковше) с использованием оксидных материалов при одновременной подаче восстановителей (углерода, кремния, алюминия) как одну из важнейших проблем сталеплавильного производства. Анализируя содержание статей [1 – 3], можно заключить, что ставится задача прекращения производства массовых сплавов марганца (ферромарганца, силикомарганца) или уменьшения их выплавки на одну треть. Эти выводы мотивируются рядом положений и прежде всего: высвобождением электропечных мощностей в ферросплавной промышленности, высоким извлечением марганца (хрома) по сравнению с выплавкой ферросплавов, большой экономической эффективностью прямого легирования стали марганцем, устранением шлакоотвалов в производстве сплавов марганца, простотой технологических операций прямого легирования стали марганцем в условиях действующих сталеплавильных печей и другими менее значительными, по мнению авторов этих статей, факторами.

Известны предложения по прямому легированию стали хромом (хромитовая руда + восстановитель), бором (датолит $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ + восстановитель), ванадием (богатый ванадием шлак + восстановитель) и др.

Рекомендации [1 – 3] о необходимости существенного сокращения объема производства марганцевых и других сплавов и замены их рудами, концентратами, вторичными материалами вызывают возражения как по существу, так и их мотивациям.

Следует также отметить и тот факт, имеющий важное значение для оценки прямого легирования стали, что в упомянутых и других статьях часто меняют значения показателей удельного расхода концентрата, агломерата, восстановителей (ферросили-

ция, алюминия), не всегда четко используют термины, а в ряде случаев данные об эффекте, полученном при замене высокоуглеродистого ферромарганца, силикомарганца, феррохрома, априори распространяют на возможность замены даже металлического марганца или других высококачественных видов ферросплавов.

В некоторых случаях марганец не рассматривается как раскислитель, а отмечается его роль как легирующего элемента.

Такие подходы к решению проблемы рационального использования марганца, хрома и других металлов в черной металлургии снижают уровень аргументации целесообразности прямого легирования стали этими металлами.

Причины дефицита марганцевых сплавов и концентратов в 70 – 80-е годы

При рассмотрении вопроса прямого легирования стали следует обратить внимание на проблему снижения содержания вредных примесей в стали, организации рационального использования марганца от добычи руды до получения готового металлопроката, значимость которой в народно-хозяйственном аспекте характеризуется рядом частных, но важных, требующих решения задач:

уменьшение потерь марганца при добыче окисных и карбонатных марганцевых руд;

повышение извлечения марганца в товарные концентраты на всех стадиях обогащения сырой марганцевой руды с целью получить товарные концентраты;

снижение потерь марганца при окусковании (агломерации) марганцевых концентратов;

рациональное извлечение марганца при дефосфорации марганцевых концентратов в электропечах и использование попутного высокофосфористого ферромарганца;

снижение потерь марганца при выплавке высокоуглеродистого ферромарганца в доменных печах;

повышение использования марганца и снижение удельного расхода электроэнергии при выплавке марганцевых ферросплавов в электрических ферросплавных печах.

Следует также особо отметить актуальность разработки и внедрения рациональных методов использования сплавов марганца при производстве стали в мартеновских печах, конвертерах и электродуговых печах, а также внедрения рациональных режимов термомеханической и термической обработки многих марок стали массового производства в аспекте поиска возможности снижения содержания в них марганца при сохранении или улучшении требуемых механических и функциональных свойств отливок и металлопроката.

Большое значение имеет доизвлечение марганца из отвальных шламов обогачения, шлаков выплавки марганцевых ферросплавов, пыли газоочисток.

При планировании и регулировании цен на исходные, промежуточные и конечные в металлургическом цикле различные виды металлопродукции из определяющих факторов были коэффициент полезного использования марганца на каждой стадии металлургического передела и себестоимость продукции (при регламентированных показателях расхода сырьевых и энергоресурсов).

В нынешних условиях перехода черной металлургии к рыночным отношениям при практически полной либерализации цен на все участвующие в металлургическом переделе виды продукции определяющими показателями производства ферросплавов, стали и проката является их потребительская стоимость. Мировой опыт свидетельствует, что производителям стали безразлично, каков уровень полезного извлечения марганца на всех предшествующих сталеплавному процессу стадиях его передела. Их интересуют качество и стоимость сплавов марганца и выплавляемой стали.

Если найдены пути замены традиционно применяющихся во всем мире ферросплавов прямым легированием из оксидных материалов, производители стали должны критически оценить все аспекты так называемых новых технологий прямого легирования с учетом всех обстоятельств применения руды или концентрата, различных восстановителей (алюминия, ферросилиция) и конкретной потребительской стоимости.

В опубликованных работах по проблеме прямого легирования стали марганцем [1–3], хромом [4, 5] анализ ранее сложившегося дефицита марганцевых концентратов и ферросплавов и выводы на основании опытно-промышленного освоения прямого легирования стали марганцем, хромом без всестороннего учета указанных факторов вызывают сомнения.

Как известно, высокие темпы развития черной металлургии в 60–70-е годы сопровождались существенным наращиванием производства чугуна, стали и проката, что потребовало исключительно больших

капитальных вложений прежде всего в развитие железорудной базы. К сожалению, темпы прироста производства марганцеворудного сырья в Никопольском и Чиатурских бассейнах отставали от прироста выплавки чугуна и стали. Долгосрочные договоры о поставках марганцевых концентратов высших сортов в страны СЭВ и технически развитые государства лишили отечественные ферросплавные заводы, аглофабрики, доменные цехи качественного марганцевого сырья. В результате полезное извлечение марганца при выплавке силикомарганца и ферромарганца в эти годы снизилось с 76–78 % до 65–67 %, что усилило и без того существовавший дефицит марганцевых концентратов и ферросплавов. Поэтому по инициативе Донецкого политехнического института, ряда металлургических предприятий и были восстановлены поиски технологии прямого легирования стали марганцем.

Следует отметить, что в историческом аспекте выплавка стали с применением марганца связана с использованием марганцевой руды, а позже ферросплавов. На Кузнецком металлургическом комбинате в годы Великой Отечественной войны сталь выплавляли в мартеновских печах с использованием марганцевой руды¹. Сложная ситуация сложилась в те годы с доставкой марганцевых концентратов и ферросплавов из Украины и Грузии. Интересы фронта и тыла требовали наращивания объема выплавки стали и проблему марганца нужно было решать любым способом. В послевоенные годы, как известно, увеличение производства стали происходило по классическому пути — с применением сплавов марганца для раскисления и легирования стали.

Попытки замены марганцевых ферросплавов пиролузитом были предприняты институтами ИМЕТ АН Грузии и ЦНИИчермета на заводе “Электросталь” в 60-е годы, однако развития эти работы не получили.

Марганцеворудное сырье, ферросплавы и отвальные шлаки производства марганцевых сплавов

В статьях [1, 2] часто идентифицируются два понятия “марганцевые руды” и “марганцевые концентраты”. По данным производственной деятельности Орджоникидзевского ГОКа [6], в окисленной руде содержится $\approx 24\%$ Mn в (пересчете на металл), а в концентратах I и II сорта из этой руды соответственно 44,92 и 37,88 %, в рядовом (без указания сорта) концентрате карбонатных руд — 28,49 %. Специалистам, менее знакомым с типами марганцевых руд, сортаментом марганцевых концентратов, трудно ориентироваться в потоке этой информации. Следует отметить, что ни одна тонна марганце-

¹ Технология плавки стали освоена с участием Ю. А. Шульте, члена-корреспондента НАН Украины.



Рис. 1. Технологическая схема обогащения окисных марганцевых руд на ОГОКе [7]

вой окисной и карбонатной руды в сыром виде в металлургии не используется; не применяли сырую руду и в работах [1, 2] (хотя, к сожалению, в обсуждаемых публикациях термин “концентраты” заменяется “рудой”).

В настоящей статье приведены краткие сведения о схемах обогащения окисных (рис. 1) и карбонатных (рис. 2) марганцевых руд, в табл. 1 — технологические показатели обогащения руд на Орджоникидзевском ГОКе (Украина) за 1993 г. Несмотря на снижение качества добываемых марганцевых окисных руд в карьерах и шахтах ОГОКа в период 1970 — 1992 гг. с 27,04 до 24,3 % (на 2,7 %) показатели обогащения руд в результате внедрения технических разработок улучшились.

На стадии обогащения руд образуется большое количество отвальных шламов, выход которых при обогащении окисных руд составляет 53,18 % с содержанием 11,25 % Mn; выход шламов при обога-



Рис. 2. Технологическая схема обогащения карбонатных марганцевых руд на ОГОКе [7]

щению карбонатных руд 60,48 % при содержании 7,49 % Mn (табл. 1). Таким образом, степень извлечения марганца из руд при получении товарных окисных и карбонатных концентратов составляет соответственно 75,43 и 71,41 %. Утверждение [1], что наибольшие потери марганца имеют место при выплавке марганцевых массовых ферросплавов, некорректно, так как степень извлечения марганца при выплавке силикомарганца и ферромарганца на Никопольском заводе ферросплавов в 1993 г. составила соответственно 78 и 76 %, а с учетом извлеченных из шлаков корольков сплава — 82 — 83 %. Одной из основных задач обогащения марганцевых руд является доизвлечение марганца из шламов, количество которых в Никопольском марганцеворудном бассейне превышает 150 млн т (за более 100-летний период его эксплуатации). К настоящему времени найдены эффективные способы доизвлечения марганца из этих илистых шламов (путем полиградиентной магнитной сепарации и другими способами) с получением окисного концентрата, содержащего 35 — 38 % Mn.

Таблица 1. Технологические показатели обогащения марганцевых руд Орджоникидзевского ГОКа за 1992 г. [7]

Окисные руды				Карбонатные руды			
Продукты	Выход, %	Mn, %	Извлечение, %	Продукты	Выход, %	Mn, %	Извлечение, %
Концентрат сорта:				Концентрат сорта:			
I	16,22	44,92	28,50	I	17,25	—	—
IB	8,67	42,56	14,43	I (0 — 50 мм)	19,66	—	—
II	21,94	37,88	32,50	II (3 — 0 мм)	1,54	—	—
Бессортный	46,82	41,18	75,43	Бессортный	39,52	28,49	71,41
Шламы	53,18	11,25	24,57	Шламы	60,48	7,49	28,59

валентно ~ 2 кг ферромарганца с 75 % Mn. Следовательно, если прекратить выплавку ферромарганца на ОАО НЭФ, то необходимо в этих печах организовать дополнительно производство ферросилиция, причем печи РПЗ-63 не используются для выплавки этого ферросплава.

Расход алюминия при прямом легировании стали марганцем по данным работы [1] составляет 0,5 кг/т стали. Для производства первичного алюминия на предприятиях Украины и в какой-то мере России используют бокситы (глинозем) поставок по импорту. Вторичный алюминий в настоящих условиях не намного дешевле первичного, а цены достигли мирового уровня (для получения 1 т первичного алюминия и 0,5 кг Al расходуется электроэнергия соответственно 16000 и 8 кВт · ч).

Этого количества электроэнергии достаточно для выплавки ≈ 2 кг силикомарганца марки СМн17 или ≈ 1 кг металлического марганца, на производство которого по трехстадийной технологии силикотермическим методом расходуется 8750 кВт · ч/т.

Вторичный алюминий содержит до 10 % примесей цветных металлов (меди, цинка и др.), что следует учитывать особенно при производстве высокомарганцевой стали с применением прямого легирования по рекомендации авторов работы [1].

В числе других недостатков производства марганцевых сплавов указывают на необходимость якобы использования большого количества флюсов. Этот “недостаток” не имеет сколько-нибудь аргументированного довода. Наиболее массовый сплав — силикомарганец — выплавляется без использования в шихте флюса (известняк, доломит), а высокоуглеродистый ферромарганец производят при относительно низкой основности шлака ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,0 - 1,2$).

Прямое легирование стали марганцем, по мнению авторов работы [1], позволяет “... избежать образования в процессе производства ферросплавов отвальных шлаков”. Однако прямое легирование приводит к еще большему увеличению отвальных шлаков, образующихся в сталеплавильных цехах, проектные решения и оборудование которых не предусматривают прямого легирования стали в ковшах и ее разливку с возросшим количеством шлака. Отвальный шлак производства силикомарганца (основного массового марганцевого ферросплава) — это кусковый (или гранулированный) материал — успешно используется в строительной индустрии и его реализация различным потребителям улучшает экономику производства марганцевых сплавов. С момента строительства на ОАО НЭФ и ЗФЗ цехов шлакопереработки шлаконакопления на отведенных заводом площадях нет. Все же лучшим вариантом является брикетирование его части с углеродистым восстановителем и использование брикетов при выплавке силикомарганца.

Применение марганцевых концентратов в конвертерном производстве в период продувки ванны кислородом представляется авторами как прямое легирование стали, однако присадка марганцевородного сырья в конвертер при получении полупродукта, строго говоря, не имеет отношения к прямому легированию, так как эта операция является самостоятельной и зависит от ряда других факторов. Задача поддержания режима марганца при конвертерном переделе чугуна может решаться различными методами, в том числе применением марганцовистого чугуна.

Практика подтвердила, что решать эту задачу следует с учетом условий того или иного металлургического предприятия. Если дефицит и дороговизна марганцевых сплавов ограничивают их использование, то, как это известно, можно присаживать при продувке чугуна марганцевые концентраты. Восстановление оксидов марганца углеродом сопровождается поглощением тепла, что вынуждает вводить в конвертер дополнительное количество теплоносителей. Таким образом, задача повышения содержания марганца в низкоуглеродистом конвертерном полупродукте имеет ряд ранее известных решений. Использование опыта японских металлургов [1] — достижение в углеродистом полупродукте 0,7 – 0,8 % Mn при подаче в конвертер марганцевой руды и 5 – 7 кг угля на тонну металла для компенсации тепла на восстановление марганца — в условиях стран СНГ ограничено по ряду (уже упоминавшихся выше) причин: угли высокосернистые и высокозольные; марганцевые руды, концентраты и агломераты — высококремнеземистые, содержат фосфора в 10 раз выше, чем марганцевая руда, применявшаяся в опытах японской фирмы.

В статье [1] указано, что с марганцевыми сплавами ежегодно вносится в сталь 10 тыс. т фосфора (при объеме выплавки марганцевых сплавов ~ 2,0 млн т и стали 150 млн т в год); однако доля его невелика, а присадка ферромарганца и силикомарганца в расчете на 1 % Mn повышает его содержание на 0,0060 %, что соизмеримо с точностью анализов ($\pm 0,0050$ %).

В арсенале реализованных в промышленных масштабах технологий в производстве марганцевых ферросплавов имеется электрометаллургический способ дефосфорации марганцевых концентратов, обеспечивающих десятикратное снижение в них фосфора. Использование малофосфористого высокомарганцевого передельного шлака для подшихтовки при выплавке ферромарганца, силикомарганца или применение только этого шлака дает возможность получать марганцевые сплавы с 0,05; 0,25; 0,35; 0,45 % P. Чем ниже содержание фосфора в марганцевых сплавах, тем выше потребительская стоимость и выше их цена на отечественном и международном рынках. При платежеспособности потребителей марганцевых сплавов ферросплавные

заводы могут поставлять сплавы с содержанием 0,05 – 0,6 % P и более. В высокоуглеродистом ферромарганце – попутном продукте дефосфорации марганцевых концентратов – содержится ~ 50 % Mn и до 2,5 % P.

При прямом легировании стали марганцем с использованием концентратов весь содержащийся в них фосфор переходит в сталь и регулировать степень перехода его в жидкий металл нет возможности.

Следовательно, при прямом легировании стали количество вносимого фосфора на единицу марганца при прочих равных условиях не снижается, а даже несколько увеличивается по сравнению с использованием марганцевых сплавов.

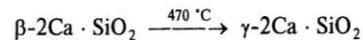
В работе [1] утверждается, что при прямом легировании стали в дуговых электропечах возможно "... получение стали с содержанием марганца до 5 %, где по обычной технологии предусматривается применение металлического марганца". Как известно, металлический марганец применялся при выплавке стали только тех марок (например, коррозионно-стойкой типа 10 – 18 с содержанием до 2 % Mn), для которых установлены весьма жесткие требования по содержанию фосфора (0,030 %) и углерода. Расчеты показывают, что при выплавке стали таких марок с использованием метода прямого легирования марганцевыми концентратами (содержащими 0,2 – 0,25 % P) с 1 % Mn вносится 0,005 % P. Если повысить концентрацию марганца в стали до 5 %, то содержание фосфора только в результате прямого легирования достигает 0,025 %. С учетом других источников фосфора получить сталь с регламентированным его содержанием весьма затруднительно.

Прямое легирование стали хромом и марганцем и только хромом

Дефицит хромистых ферросплавов обусловлен в основном теми же обстоятельствами, что и дефицит марганцевых сплавов. Поэтому обоснованными являются поиски хотя бы частичного решения задачи замены хромистых (марганцевых) сплавов окисными материалами с восстановлением хрома (марганца) в электросталеплавильных печах (ковшах) кремнием, алюминием.

В работе [4] рассматриваются вопросы прямого легирования стали хромом с одновременной десульфурацией путем использования отвального шлака феррохрома силикотермического производства. Известно, что ранее задачу вовлечения этого отвального шлака при производстве стали решали в плане его утилизации и в других смежных отраслях. Опытами с отвальным шлаком ОШСЗ-2 [$B = (\text{CaO}/\text{SiO}_2) = 1,63; 6,1 \% \text{Cr}_2\text{O}_3$] авторы работы [4] подтвердили возможность использования его как компонента шлакообразующих смесей для десульфур-

рации стали. При этом достигнуто определенное доизвлечение хрома. К сожалению, в работе [4] не указаны факторы, на которые должны обратить внимание при производстве стали. Шлаки типа ОШСЗ-2 из-за полиморфного монокрипного превращения



рассыпаются (с образованием тонкодисперсных частиц), что сопровождается увеличением их объема на 12 %. Пылевидный шлак активно поглощает влагу, которая является источником поступления водорода в сталь, поэтому опытные плавки с использованием ОШСЗ-2 подвергались вакуумной обработке во избежание наводороживания металла.

Расплавление пылевидных шлаков затруднено, и процесс ассимиляции их сопровождается образованием дополнительного количества пыли. Довосстановление хрома из шлака ведется ферросилицием ФС65, тогда как для легирования стали ШХ15 используют высокоуглеродистый феррохром, получаемый путем восстановления хромитовой руды углеродом (коксом).

В ранее опубликованных материалах по прямому легированию стали указывается на невозможность повысить степень извлечения марганца (нижний предел извлечения марганца 40 %), при прямом легировании стали марганцем прирост содержания фосфора на единицу марганца в четыре раза ниже, чем при использовании ферромарганца. Однако в этих исследованиях использовали не обычные концентраты (агломераты), а предварительно дефосфорированный марганцевый концентрат – высокомарганцевый низкофосфористый передельный шлак (а не отвальный). Как известно, для удаления фосфора при дефосфорации марганцевых концентратов в электропечах расходуется электроэнергия от 890 до 1100 кВт · ч на 1 т передельного низкофосфористого шлака. Поэтому меньшее количество фосфора, поступающего при использовании этого шлака, объясняется предварительным удалением фосфора из марганцевых концентратов.

Заключение

Прямое легирование стали в ковше (печи) марганцем, хромом не может рассматриваться как альтернатива производству и применению марганцевых и хромистых ферросплавов. Сомнительным является вывод, что прямое легирование стали марганцем способствует высвобождению электропечных мощностей в ферросплавном производстве, так как при уменьшении выплавки ферромарганца и силикомарганца необходимо увеличивать объем более электроэнергоемкого производства ферросилиция и алюминия. Замена углеродотермического способа получения ферромарганца и силикомарганца силикотерми-

ческим и алюмотермическими способами восстановления марганца из оксидных материалов в сталеплавильном ковше в электроэнергетическом аспекте не является экономически эффективным.

Ошибочным является также вывод, что прямое легирование стали марганцем может заменить металлический марганец, наиболее чистый по содержанию фосфора марганцевый сплав. Некорректно утверждение, что прямое легирование марганцем превносит на единицу марганца в стали 0,0005 % P (против 0,002 % P при легировании ферромарганцем); при этом не указывается использование предварительно обесфосфоренного марганцевого шлака, на производство которого расходуется 890 – 1100 кВт · ч на 1 т шлака.

Прямое легирование стали не уменьшает количество отвальных шлаков в металлургическом производстве, так как при сокращении объема отвальных шлаков в ферросплавном производстве в еще большей степени увеличивается их объем в сталеплавильных цехах, что затрудняет организацию работ.

Известен технологический прием в производстве стали — повышение содержания марганца путем присадки марганцевых концентратов в металл на ус-

тановке “ковш—печь” с одновременным расходом ферросилиция, алюминия может рассматриваться как частное временное решение выхода из кризисного положения.

Библиографический список

1. Наконечный А. Я., Романенко В. И., Зайцев А. Ю. // Сталь. 1994. № 1. С. 17 – 20.
2. Мизин В. Г., Булянда А. А., Наконечный А. Я. // Сталь. 1989. № 8. С. 20 – 22.
3. Булянда А. А., Носоченко О. В., Наконечный А. Я. и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1986. № 3(41). С. 12 – 13.
4. Бобкова О. С., Барсенян В. В., Каблуковский А. Ф. и др. // Сталь. 1994. № 1. С. 20 – 22.
5. Мазуров Е. Ф., Бобкова О. С., Барсенян В. В. и др. // Сталь. 1994. № 1. С. 23 – 25.
6. Добрынин А. Е., Лесников С. В. // Горный журнал. 1994. № 5. С. 3 – 5.
7. Лесников С. В., Казанцев А. П. // Горный журнал. 1994. № 5. С. 6 – 9.
8. Гасик М. И., Гладких В. А., Лысенко В. Ф. Использование марганцевых шлаков /Обзорная информация. Ин-т “Черметинформация”. Серия “Ферросплавное производство”. Вып. 1, 1981. С. 27.
9. Гладких В. А., Лысенко В. Ф., Чайченко А. А. и др. // Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии. — М.: Наука, 1985. — С. 91 – 96.

УДК 669.187.26

СВОЙСТВА КОЛЕСНОЙ СТАЛИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕС ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ю. С. ПРОЙДАК*

Установлено, что с ростом температуры выдержки металла, который имеет место при ЭШП, повышается влияние величины переохлаждения металла при его кристаллизации, что приводит к измельчению структурных параметров и снижению степени развития ликвационных процессов и, как следует из установленных задач, к одновременному улучшению всего комплекса физико-механических характеристик колесной стали.

Встановлено, що з ростом температури витримки металу, який виникає при ЕШП, підвищується вплив величини переохолодження металу при його кристалізації, що приводить до здібнювання структурних параметрів та зниженню розвитку ліквацийних процесів і до одночасового покращання всього комплексу фізико-механічних характеристик колісної сталі.

The influence of steel undercooling in solidification was found to increased with increasing holding temperature in ESR. This results in a finer microstructure and less-developed segregation and consequently in a comprehensive improvement in the physical and mechanical properties of steel. The process is well-suited for wheels for service at places where wheel repair possibilities are limited or the reliability requirements are more stringent, such as subways.

Эксплуатационная надежность и долговечность изделий из углеродистой стали определяется уровнем комплекса физико-механических характеристик металла. Для деталей машин и механизмов, эксплуатируемых в суровых кли-

матических условиях наряду с высокими прочностными свойствами необходимым является и высокая хладостойкость металла. Одновременное повышение хладостойкости и прочности является задачей сложной и требует тщатель-

ного анализа вклада различных структурных параметров в физико-механические характеристики металла и на этой основе, выбора магистрального направления технологических мероприятий. Основная трудность при этом заключается в том, что большинство методов повышения хладостойкости и вязкости углеродистой стали обуславливает одновременное понижение прочностных характеристик металла [1].

К цельнокатаному железнодорожному колесу предъявляются требования не только как к изделию, у которого изнашивается поверхность трения, но и как к конструкции в целом. В этой связи наряду с улучшением прочностных характеристик металла обода приходится решать вопросы увеличения несущей способности диска колеса, обеспечения необходимого уровня ударной вязкости при отрицательных температурах. В настоящее время цельнокатаные колеса изготавливаются из углеродистой стали следующего химического состава: (марка 1) - 0.42-0.54% С, 0.80-1.20% Мн, 0.40-0.60% Si, 0.08-0.15% V, не более 0.035% Р и 0.040% S; (марка 2) - 0.55-0.65% С, 0.50-0.90% Мн, 0.20-0.42% V, не более 0.035% Р и 0.040% S. Качество металла определяется показателями механических свойств термически обработанных колес (в скобках - марка 2): временным сопротивлением $\sigma_b = 900-1100$ (930-1130) МПа; относительным удлинением δ не менее 12 (8)%; относительным сужением ψ не менее 21 (14)%; твердостью по Бринеллю не менее 242 (255); ударной вязкостью при температуре +20°C не менее 0.3 (0.2) МДж/м².

Вязкость и хладостойкость углеродистой стали, какой является и колесная, можно повысить сравнительно простым способом, снижением содержания углерода. Однако при этом, естественно, снижается другая, не менее важный показатель колесной стали, ее прочность [2]. Необходимость улучшения физико-механических характеристик углеродистой стали в комплексе обуславливает выбор таких металлургических способов воздействия на структуру металла, при которых повышение вязкости и хладостойкости сопровождалось бы минимальным понижением прочностных характеристик.

Исследовано влияние перегрева на переохлаждение и структуру колесной стали промышленной мартеновской выплавки следующего химического состава: 0.51% С, 0.55% Мн, 0.30% Si, 0.02% S, 0.018% Р на установке дифференциально-термического анализа (ДТА) в атмосфере очищенного гелия. Образцы массой 1 г в алундовых тиглях нагревали до различных температур (1550-1750°C), выдерживали в течение 45 мин, а затем охлаждали со скоростью 40°C/мин. В процессе нагрева и охлаждения записывали кривые ДТА, затем исследовали структуру металла. Изучали развитие дендритной ликвации, критерием оценки которой являлось отношение микротвердости дендритных осей (HV_{δ}) к микротвердости периферийных участков (HV_{γ}). Исследуемый металл относится к претерпевающей перитектическое превращение стали. При охлаждении этого металла из жидкого состояния протекают следующие фазовые превращения: выпадение первичных кристаллов (δ); перитектическое превращение ($\delta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$); эвтектоидный распад аустенита ($\gamma \rightarrow Fe_3C + \alpha$). Анализ результатов ДТА (рис.1) показал, что с ростом температуры выдержки расплава (t_p), т.е. перегрева, выпадение первичных кристаллов и перитектическое превращение протекают при высоких степенях переохлаждения. Следует особо отметить скачкообразный характер указанной взаимосвязи. Так, в интервале $t_p = 1550-1575^\circ\text{C}$, величина повышается всего на 10°C, а в интервале $t_p = 1575-1600^\circ\text{C}$ переохлаждение скачкообразно возрастает на 20°C. Аналогичный характер имеет также зависимость $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha} = f(t_p)$ [3].

Структурные исследования образцов после ДТА показали, что с повышением t_p увеличивается дисперсность дендритной структуры и снижается степень хими-

ческой неоднородности металла. Отношение HV_{δ}/HV_{γ} в зависимости от t_p изменяется следующим образом:

$t_p, ^\circ\text{C}$	1550	1575	1600	1625	1700	1750
HV_{δ}/HV_{γ}	1.48	1.42	1.18	1.17	1.13	1.12

Как следует из представленных данных характер изменения функции $(HV_{\delta}/HV_{\gamma}) = f(t_p)$ является аналогичным функциям $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha} = f(t_p)$ и $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha + \gamma} = f(t_p)$. Исходя из этого правомерно считать, что изменение параметров структуры колесной стали с ростом ее перегрева в жидком состоянии обусловлено повышением переохлаждения фазовых превращений. Скачкообразный характер изменения функций $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha} = f(t_p)$ и $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha + \gamma} = f(t_p)$ можно объяснить исходя из существующих для сплавов Fe-C диаграмм жидкого состояния. Согласно указанным диаграммам по достижении определенных температур в жидких сплавах Fe-C происходят квазиполиморфные превращения типа ОЦК ↔ ГЦК. При охлаждении перитектических сплавов из высоких температур вследствие сохранения высокотемпературной структуры расплава происходит задержка перитектического превращения. Можно полагать, что скачкообразное повышение $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha} = f(t_p)$ и $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha + \gamma} = f(t_p)$ по достижении $t_p = 1575^\circ\text{C}$ обусловлено изменением ближнего порядка жидкой колесной стали, вследствие чего задерживается выпадение первичных кристаллов и перитектическая реакция. Высокий перегрев металла можно эффективно обеспечить при его переплаве в агрегатах спецэлектрометаллургии, например, электрошлакового переплава (ЭШП) [4].

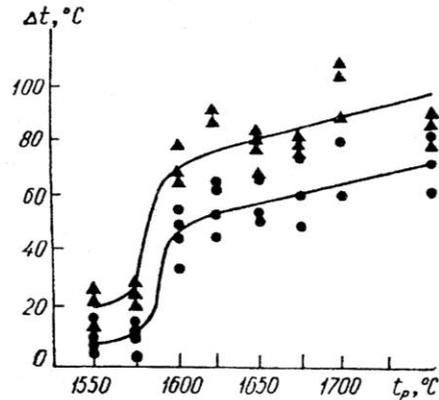


Рис.1. Влияние температуры выдержки расплава на переохлаждение (● - $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha}$; ▲ - $\Delta t_{\delta \rightarrow \alpha + \gamma}$).

Электрошлаковый переплав колесной стали мартеновской и электродуговой выплавки производили на установке, работающей по схеме заполнения неподвижного кристаллизатора диаметром 500 мм при силе тока 14-16 кА. При переплаве использовался предварительно расплавленный стандартный флюс с АНФ-6, содержащий 63.3% CaF_2 , 26.2% Al_2O_3 , 8.0 CaO, 2.0% SiO_2 , 0.10% С и 0.4% FeO в количестве 180 кг на плавку. Для снижения угара легирующих элементов, улучшения качества металла, снижения содержания неметаллических включений производилось раскисление шлаковой и металлической ванны. В качестве раскислителей использовали силикокальций (0.8-1.0 кг/т) или комплексный раскислитель, содержащий кальций, магний, РЗЭ, кремний и др. (0.7 кг/т). На всем протяжении плавки в плавильное пространство подавался аргон в количестве 3 м³/час с целью защиты шлаковой ванны от атмосферной влаги и снижения угара марганца.

Полученные слитки развесом 3.520 т разрезались на заготовки с последующим изготовлением из них железнодорожных колес диаметром 950 мм.

Исследование макроструктуры исходной мартеновской и электропечной выплавки, а также металла ЭШП показало, что структура исходного металла имеет характерные растравы, грубое дендритное строение, участки с небольшой химической неоднородностью и неметаллическими включениями, ликвиацией и остатками усадочной рыхлости, макроструктура же темплетов колес из металла ЭШП отличается плотностью и однородностью, колеса из металла ЭШП обладают противофлокненным иммунитетом [5].

Исследование газонасыщенности металла показало, что содержание водорода в опытном металле осталось неизменным и составило 0.00032-0.00048%, применение флюса АНФ-6 с раскислением комплексной лигатурой позволило снизить в металле содержание азота с 0.0044-0.0032% до 0.0020%, в то же время в металле плавок, где применялся силикокальций, содержание азота осталось практически неизменным. Содержание кислорода при этом равнялось 0.0022-0.0031% независимо от способа выплавки исходного металла, в то время как в мартеновском оно было 0.0077-0.0082%, а в электропечном 0.0043-0.0045%.

Неметаллические включения при ЭШП всплывают из металла на границу раздела металлической и шлаковой ванны, а затем адсорбируются шлаком в результате действия поверхностных сил, кроме этого, значительную роль в механизме удаления неметаллических включений при электрошлаковом процессе играет также их взаимодействие со шлаковым расплавом на всех границах раздела шлак-металл [6]. При введении в флюс АНФ-6 дополнительных компонентов для раскисления, скорость массопереноса увеличивается, что и сказалось на степени рафинирования металла.

Металлографические исследования показали, что в исходном металле мартеновской и электродуговой выплавки неметаллические включения представлены, в основном, сульфидами и оксидами. Сульфиды MnS и $(Mn_xFe_{1-x})S$ имеют округлую форму, размер - 5-10 мкм. Кислородные включения в электропечном металле присутствуют в виде Al_2O_3 , а также шпинели сложного состава; в мартеновской колесной стали - в виде силикатов марганца ($MnO \cdot SiO_2$) или $2MnO_x \cdot SiO_2$ [шпинели сложного состава (Al, Cr) $_2O_3$ и стекловидной составляющей. После ЭШП основным видом включений в металле, независимо от способа выплавки, являются оксисульфиды размером 5-15 мкм, которые представлены сульфидами сложного состава и оксидами типа Al_2O_3 , шпинели $AlO \cdot Al_2O_3$ и более сложного состава.

Высокая температура процесса, изменение состава и количества неметаллических включений, рафинирование от некоторого количества газов, а также уменьшение дендритной и химической неоднородности, благодаря направленной кристаллизации, обеспечивает повышение уровня и сокращение разброса механических свойств стали. Колесная сталь после ЭШП наряду с повышенными прочностными свойствами обладает значительно большим запасом пластичности (см. табл.), по сравнению с металлом колес, изготовленных из исходного металла.

Таблица. Механические свойства колес из металла мартеновской выплавки и ЭШП

Металл	Механические свойства обода			
	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	твёрдость, НВ
исходный	955	12.0	20.0	270
ЭШП	1100	17.5	39.0	273

Металл ЭШП по сравнению с обычным имеет в 2 раза большее значение ударной вязкости как при положительных, так и при отрицательных температурах (рис.2).

Для определения склонности стали к хладноломкости применялся метод, основанный на визуальной оценке доли волокнистой или кристаллической составляющей в изломе (рис.3). Характер излома исследовался на сканирующем (растровом) электронном стереомикроскопе (РЕМ). Для исследования использовали изломы ударных образцов Шарпи сечением 10x10 мм, вырезанных из диска колеса. Испытания на удар производились в условиях температур ($^{\circ}C$): +20 (а, г), -20 (б, д), -60 (в, е).

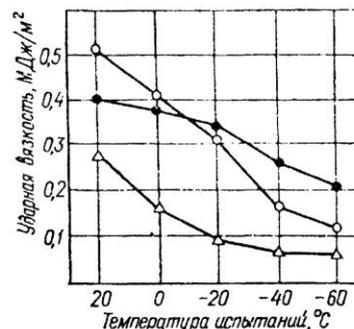


Рис.2. Изменение ударной вязкости металла диска колес из стали ЭШП (●), ВДП (▲) и исходного мартеновского металла (о) в интервале температур 20-60 $^{\circ}C$.

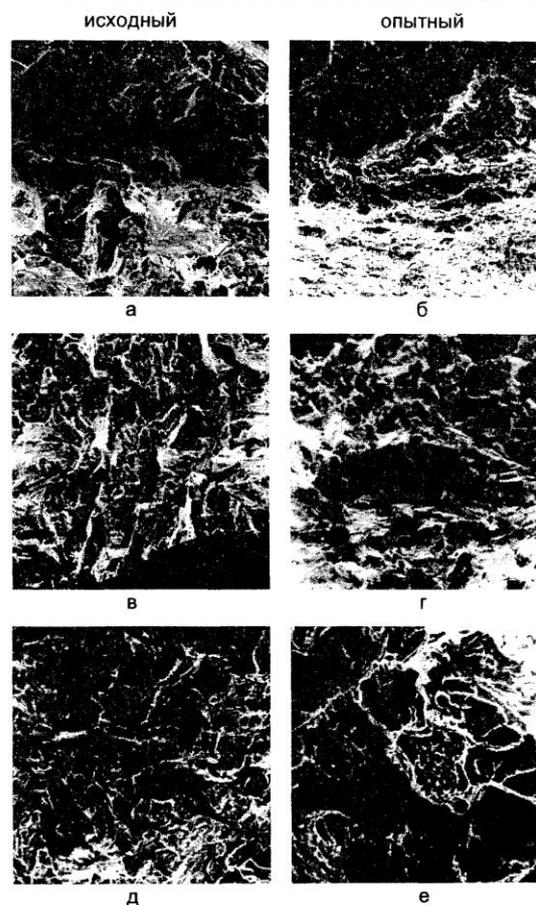


Рис.3. Характер разрушения металла колесной стали ЭШП (опытный) и мартеновской (исходный) выплавки в интервале температур +20 - -60 $^{\circ}C$.

При +20°C в изломе образцов наблюдаются преимущественно участки волокнистого излома поверхности, однако в мартеновском металле доля волокнистого излома при переходе в область отрицательных температур резко уменьшается и практически исчезает при -60°C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трефилов В.И., Белоус О.С., Минаков В.Н. О физической природе низкотемпературной хрупкости металлов с ОЦК решеткой // ФМН. - Т.53 (1982). - № 1. - С.164-171.
2. Колесная сталь / И.Г.Узлов, М.И.Гасик, А.Т.Есаулов и др. - К.: Техніка, 1985. - 168с.
3. Гасик М.И., Пройдак Ю.С., Исмаилов Г.Д. Влияние перегрева и модифицирование жидкой углеродистой стали на переохлаждение и структурообразование металла // Проблемы специальной электрометаллургии. - 1990. - №2. - С.100-104.
4. Пройдак Ю.С. Влияние рафинирующих электропереплавок на качество колесной стали // Metallurgia и коксохимия. - Вып.56 (1978). - С.14-18.
5. Гасик М.И., Пройдак Ю.С., Горобец А.П. Электрошлаковый переплав - эффективная технология повышения качества колесного и подшипникового металла // Электрошлаковая технология: Сб. ст. посвященных 30-летию ЭШП / Под ред. Б.Е.Патона и др. - К.: Наукова думка, 1988. - С.27-31.
6. Влияние состава и морфологии неметаллических включений на механические свойства колесной стали / Б.И.Медовар, М.И.Гасик, Ю.С.Пройдак и др. // Проблемы спецэлектрометаллургии. - 1993. - №2. - С.7-12.

УДК 669.87.26

Снижение потерь марганца испарением и повышение усвоения азота при электроплавке высокомарганцевых коррозионностойких сталей с азотом

К. П. Зербицкий, Е. И. Кадинов
и В. М. Шифрин

завод «Днепроспецсталь»

В последнее время разрабатывается большое количество коррозионностойких сталей, в которых никель полностью или частично заменен марганцем. Содержание марганца достигает 20—25 %, а содержание углерода, как правило, не превышает 0,08—0,12 %.

На большинстве заводов стали этой группы выплавляют преимущественно на свежей (по марганцу) шихте. При этом степень сквозного использования марганца составляет 70—83 %.

На заводе «Днепроспецсталь» марганецсодержащие коррозионностойкие стали выплавляли методом переплава собственных отходов с применением кислорода.

При этом шлак периода плавления и частично раскисленный послепродувочный скачивали, вследствие чего сквозная степень использования марганца была около 83 %, а хрома 92 %. Для снижения потерь этих элементов разработали и внедрили в производство усовершенствованную технологию выплавки хромо-марганцевых коррозионностойких сталей методом переплава отходов с применением кислорода под одним шлаком, формирующимся в ходе периодов плавления и продувки [1]. Благодаря этому и значительно более энергичному восстановлению окисляющихся при плавке марганца и хрома сквозное их исполь-

зование повысилось до 90—92 и 98—100 % соответственно.

Балансы марганца для представительных групп плавок стали 10X14AG15, проведенных по старой и новой технологии, показали, что потери этого элемента за время рафинировки и при выпуске довольно велики и составляют соответственно 14,6 и 8,42 кг/т стали. При этом только за время выпуска плавки потери марганца в обоих случаях превышают 5 кг/т стали.

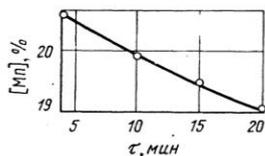


Рис. 1. Изменение содержания марганца в металле [Mn] во время выдержки плавки τ при 1600 °С в лабораторной индукционной печи с основной футеровкой

Анализ литературных и производственных данных показывает, что во время выпуска плавки марганец теряется преимущественно путем испарения. Это подтверждается тем, что при выпуске хромомарганцевых и марганцевых сталей наблюдается выделение значительного количества бурого дыма (чего не бывает при выпуске хромоникелевых сталей). В то же время содержание MnO в ковшевом шлаке (б) ниже, чем перед выпуском (а).

Шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO
а	18,90	12,78	3,42	18,13	26,69	3,16	12,93
б	16,76	16,55	1,08	19,20	27,50	1,48	11,41

Вероятно, это объясняется некоторым восстановлением марганца кусковым алюминием, присаживаемым в ковш для окончательного раскисления плавки, и разбавлением.

Для уточнения влияния длительности выдержки и химического состава металла на испарение марганца провели лабораторные и промышленные исследования.

В лабораторной открытой индукционной печи емкостью 8 кг с футеровкой из расплавленного магнезита расплавляли мягкое железо (до 0,04 % С), вводили металлический марганец на 21 % по расчету, нагревали металл до температуры 1600 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20—25 мин. Через каждые 5 мин отбирали пробы на химический анализ.

Плавки проводили без шлака. В ходе выдержки наблюдалось выделение бурого дыма.

В узком интервале концентрации улет марганца был пропорционален длительности выдержки (рис. 1) или применительно к промышленным плавкам — длительности выпуска.

На отдельных плавках этой серии улавливали выделяющийся в ходе выдержки дым на водоохлаждаемую металлическую плиту. Затем образующийся налет осторожно отделяли и подвергали рентгеноструктурному исследованию на установке УРС-60. Судя по полученным результатам, конденсат представляет собой окись Mn₂O₃, образовавшуюся в результате взаимодействия паров марганца с кислородом воздуха. Окислы железа в конденсате не было обнаружено.

На другой серии плавок шихту составляли на 20 % Mn по расчету при переменном содержании углерода в металле (0,06—0,8 %). На этих плавках после достижения температуры металла 1600 °С отбирали его пробу и после 5 мин выдержки плавку сливали.

Как следует из полученных данных (рис. 2), наплет интенсивно марганец испаряется при выплавке стали, содержащей менее 0,20 % С. Чем выше содержание углерода в металле, тем меньше потери марганца в результате испарения, что объясняется образованием карбидов марганца, имеющих более низкую упругость пара, чем чистый марганец [2].

Влияние исходного содержания марганца в металле на его улет за время выпуска плавки по данным балансов промышленных плавки (в 40-т печи) сталей 10X14AG15, ЭИ878 (Х27Г9А1ННЗБ (08X18Н5Г12АБ), С1Т (10Г20С1Т) и др. Метал с температурой 1500—1520 °С выпускали в течение 3—4 мин. Полученные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что повышение исходного содержания марганца в металле сопровождается все возрастающим уменьшением его потерь на испарение за время выпуска плавки.

Можно заключить, что для снижения потерь марганца необходимо выпускать плавку возможно быстрее, через широко разделанное отверстие, и в минимальном расстоянии от конца желоба до боковой кромки.

При рациональной организации выпуска плавки дальнейшему и существенному снижению потерь марганца на испарение должно способствовать уменьшение его содержания в металле перед выпуском. Для реализации этой возможности и для повышения усвоения азота было предложено и опробовано в промышленных масштабах частичное легирование ме-

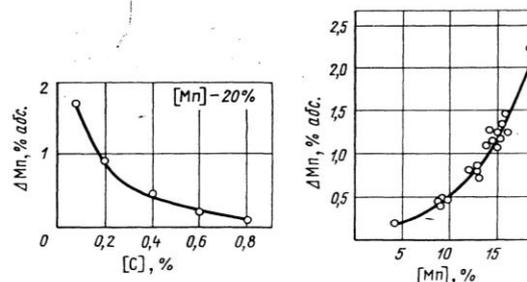


Рис. 2. Влияние содержания углерода по расплавлению [C] на величину потерь марганца ΔMn испарением за 5 мин выдержки металла исходной концентрацией около 20 % Mn при температуре 1600 °С в лабораторной индукционной печи с основной футеровкой

Рис. 3. Влияние исходного содержания марганца в металле [Mn] его потерь испарением ΔMn во время выпуска плавки при производстве сталей 10X14AG15, ЭИ878, ННЗБ, С1Т и др. в 40-т основной дуговой печи

ла марганцем и легирование его азотом в ковше. Плавки стали 10X14AG15, содержащей 0,15—0,20 % азота, в ковш перед выпуском загружали 40—45 кг азотированного марганца MnН4. Этот сплав имеет более низкую температуру плавления, чем металлический марганец, легче растворяется в металле и обеспечивает оптимальные условия легирования азотом.

Присадка 40—45 кг/т азотированного марганца в ковш позволила на 3 % абс. (с 16,2 до 13,2) уменьшить содержание марганца в металле перед выпуском. При этом значительно (с 1,3 до 0,6 % абс.) сократились его потери испарением за время выпуска плавки (рис. 3). Дополнительный нагрев металла обеспечивающий полное растворение 45 кг/т азот-

ванного марганца в ковше, составляет не более 20 град (сверх уровня, установленного технологическими инструкциями). Марганец (и азот) растворяются в ковше равномерно.

При вводе азотированных материалов в печь толщина слоя металла под кусками азотированного сплава оказывается недостаточной для полного усвоения азота. Вследствие пересыщения верхних горизонтов (непосредственно контактирующих с азотированным ферросплавом) ванна вскипает, и часть азота уходит в атмосферу печи. В этих условиях при выплавке стали 10X14AG15 например, усвоение азота из азотированного марганца MnН4 колеблется в довольно широких пределах и (с учетом остаточного содержания к моменту легирования) не превышает 85 %. При присадке азотированного марганца в ковш перед выпуском плавки, благодаря большей высоте металла и интенсивному перемешиванию создаются гораздо лучшие условия для усвоения азота, в результате чего степень его усвоения повышается до 92—98 %.

Заключение

На основании результатов лабораторного исследования и балансов промышленных плавки усовершенствована технология легирования металла марганцем и азотом при электроплавке низкоуглеродистых высокомарганцевистых коррозионноустойчивых сталей с азотом (10X14AG15 и т. п.). При хорошей организации выпуска плавки (быстро, короткой, компактной струей), вынесении операции легирования металла марганцем (частично) и азотом из печи в ковш можно существенно (на 0,7 % абс.) снизить потери марганца испарением и повысить усвоение азота с 85 до 92—98 %.

Библиографический список

1. Вербичкий К. П., Шифрин В. М., Кадитнов Е. И. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Современные проблемы повышения качества металла». Донецкий политехнический ин-т, 27—29.9.1978. Донецк, 1978, с. 94—95.
2. Кожвицкий Г. Н., Ефремин В. В. — Известия АН СССР. Металлы, 1979, № 1, с. 32—35.

УДК 669.187.25

М. И. ГАСИК, акад. АН УССР, А. З. ШЕВЦОВ,
И. А. СЕМЕНОВ, кандидаты техн. наук

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОВЕДЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ФОРМИРОВАНИЕ ШЛАКОВ
ПРИ ВЫПЛАВКЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛИ**

Приведены результаты термодинамических и кинетических исследований поведения хрома, никеля и меди при выплавке коррозионностойкой стали типа ЭИ943. Изучена кристаллохимическая структура шлаков, различных периодов плавки стали ЭИ943. На основании выполненных исследований разработана и предложена ресурсосберегающая технология выплавки хромоникелевой медьсодержащей стали.

Производство коррозионностойких сталей в мире постоянно увеличивается и по прогнозам ее потребления в США в 1991—1994 г.г. должно расти на 3—4 % в год (в 1990 г. потребление этих сталей в США составило 1,43—1,5 млн. т), что обусловлено расширением применения нержавеющей металла в строительстве и в автомобильной промышленности в выхлопных системах до 100 %. В связи с этим особое внимание уделяется вопросам совершенствования технологий выплавки коррозионностойких сталей методом переплава легированного металлолома, потребность США в котором в 2000 г. оценивается в 3 млн. т [6].

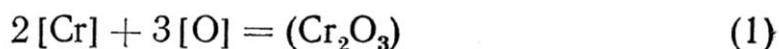
В странах СНГ выплавка хромоникелевых медьсодержащих коррозионностойких аустенитных (ЭИ943, Х18Н16Д2, ХН14Д3 и др.), аустенитно-ферритных (06Х20Н8М3Д2Л, Х18Н6Д3 и др.) сталей также ведется методом переплава в дуговых электропечах. Этот процесс сопровождается, как правило, потерей некоторой части дорогих и дефицитных легирующих элементов. Анализ литературных данных свидетельствует, что внимание исследователей сосредоточено в основном на поисках параметров

электроплавки, позволяющих снижать в основном потери хрома путем оптимизации состава ванны перед продувкой, режимов кислородного обезуглероживания расплава и выбора рациональных составов раскислителей. При этом вопросы поиска путей снижения потерь хрома, никеля, меди и некоторых других элементов по-прежнему остаются слабо изученными, хотя известно, что потери никеля при выплавке хромоникелевых сталей методом переплава составляют от 3 до 5 %. В стоимостном выражении потери 0,1 % никеля соответствуют снижению полезного использования 1 % хрома.

Актуальность разработок, направленных на экономию никеля и других легирующих, подтверждается и тем, что для производства ферроникеля, например, на Побужском никелевом заводе используют добываемые в Кировоградской области нонтронитсодержащие* (гидроксилалюмосиликатные) руды (42 % SiO_2 , 5—7 % Al_2O_3 , 4—6 % MgO , 1—2 % Cr_2O_3 , 1,2—2,0 % CaO , 24—28 % FeO), содержащие всего 0,7—0,9 % Ni .

В настоящей статье приведены результаты термодинамического исследования поведения элементов в металлической (Fe—Cr—Ni—Cu—O) и шлаковой ($\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{FeO—MgO—Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{CaO}$) фазах в тесной взаимосвязи с данными экспериментов по изучению окислительно-восстановительных реакций по ходу всего технологического цикла выплавки стали ЭИ943 (ГОСТ 5632—82), а также результаты изучения минералогического состава шлаковой фазы на всех этапах плавки с использованием современного комплекса аппаратуры физико-химического анализа.

При окислении хрома растворимым в железохромистом расплаве кислородом по реакции

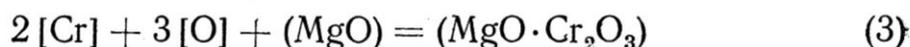


с образованием чистого оксида хрома (Cr_2O_3) выражение изменения энергии Гиббса имеет вид [1]

$$\Delta G_T^0 = -771923 + 340,44 T \text{ Дж/моль}, \quad (2)$$

численное значение $\Delta G_{1873}^0 = -134278,88 \text{ Дж/моль}$.

В случае окисления хрома с образованием $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ по реакции [3]



* Нонтронит ($\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — водный алюмосиликат натрия и окисного железа из группы смектитов $\text{X}_{0,33}\text{Y}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$, где X — Ca или Na, Y — Fe^{3+} , Al, Cr; Mg, Ni, Zn, Li [1].

функция $\Delta G_T^0(T)$ описывается выражением

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= -814117 + 341,06 T, \\ \Delta G_{1873}^0 &= -175310 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}\quad (4)$$

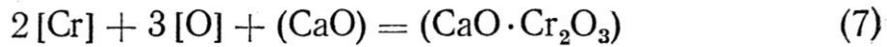
По данным работы [2] изменение энергии Гиббса образования магнезиохромита из оксидов MgO и Cr₂O₃ по реакции



описывается уравнением

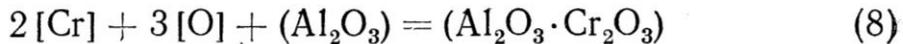
$$\Delta G_T^0 = -42200 + 28,3 T. \quad (6)$$

Взаимодействие хрома с кислородом в присутствии CaO сопровождается образованием CaO·Cr₂O₃ по реакции [5]



$$\Delta G_T^0 = -848475 + 355,731 T, \quad \Delta G_{1873}^0 = -182192 \text{ Дж/моль.}$$

Окисление хрома с учетом взаимодействия Cr₂O₃ с Al₂O₃ по реакции:



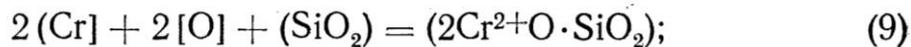
сопровождается изменением энергии Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -904538 + 360,9 T \text{ и } \Delta G_{1873}^0 = -228572 \text{ Дж/моль.}$$

При изучении растворимости Cr₂O₃, MgO·Cr₂O₃ в шлаковых системах Al₂O₃—MgO—SiO₂—CaO при температуре 1873 К в восстановительных условиях ($P_{\text{O}_2} = 1,07 \cdot 10^{-8} \dots 2,73 \cdot 10^{-11}$ МПа) было установлено [3], что растворимость MgO·Cr₂O₃ и Cr₂O₃ в указанных шлаковых расплавах увеличивается с уменьшением парциального давления кислорода. Определена также температурная зависимость коэффициента активности хрома в хромите MgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃ ($\lg \gamma^0 = f(T)$), равновесном с расплавами Ni—Cr, для которых $\gamma_{\text{Cr}} = 0,421$ при температуре 1873 К, описываемая выражением

$$\lg \gamma_{\text{Cr}}^0 [\text{MgO}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3] = -0,956 + 189/T.$$

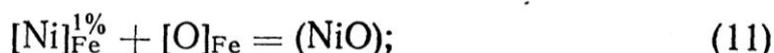
При высокой активности SiO₂ в шлаковой системе возможно образование (Cr²⁺O). Реакция образования ортосиликата хрома имеет вид



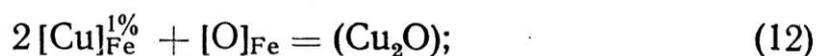
$$\Delta G_T^0 = -808612 + 345T, \text{ Дж/моль.} \quad (10)$$

Сравнительный анализ термодинамических функций реакции (1)—(9) свидетельствует, что в условиях окислительного периода электроплавки стали при формировании сложных оксидов хрома вероятность процесса окисления хрома стальной ванны по реакциям (3), (7), (8) выше, чем в сравнении с реакцией (1), когда образуется чистый оксид хрома (Cr_2O_3).

Во время продувки ванны кислородом при определенных параметрах окислительного периода могут протекать реакции окисления никеля и меди как с образованием летучих оксидов, так и с переходом некоторой части окисленных элементов в оксидную шлаковую фазу. Для случая окисления никеля и меди кислородом, растворяемых в жидком железе, реакции имеют вид

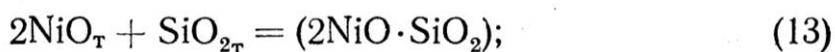


$$\Delta G_T^0 = -157194 + 82,18 T;$$



$$\Delta G_T^0 = -112453 + 58,66 T.$$

В кислых шлаках NiO взаимодействует с SiO_2 с образованием ортосиликата никеля из оксидов по реакции [4]



$$\Delta G_T^0 = -22081 + 12,26 T.$$

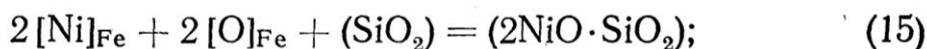
Для сравнения отметим, что реакция образования фаялита из оксидов:



характеризуется функцией:

$$\Delta G_T^0 = -43995 + 20,33 T.$$

Поэтому протекание реакции:



$$\Delta G_T^0 = -179275 + 94,44 T$$

должна иметь большую термодинамическую вероятность. Как будет показано ниже, оксид никеля (Ni^{2+}O) может входить в кристаллохимическую структуру шпинелидных фаз, что приводит к большей его концентрации в шлаках, формирующихся в период продувки ванны кислородом.

С учетом весьма существенного понижения активности Cr_yO_x , NiO , Cu_2O в результате образования минеральных фаз в шлаках плавления и кислородной продувки стальной хромо-

никелевой медьсодержащей ванны при изучении поведения Cr, Ni и Cu в различные периоды плавки особое внимание уделялось авторами формированию шлаков.

Экспериментальные исследования поведения Cr, Ni, Ti и Cu в различные периоды плавки стали ЭИ943 (до 0,06 % C, 22 % Cr, 28 % Ni, 3 % Cu) проводили по действующей технологии¹ в 40-т дуговой печи. Плавки шихтовали из расчета получения по расплавлению 30—35 т жидкого металла, состоящего из 0,3—0,4 % C, 17—18 Cr, 18—20 Ni, 3—4 % Cu и обеспечивающего после легирования химический состав стали, отвечающий требованиям ТУ 4837-81. Продувку расплава проводили кислородом через пятисопельную сводную фурму ($I_{O_2}=0,6—0,8 \text{ м}^3(\text{т} \times \text{мин})$, $P_{O_2}=1,3 \dots 1,5 \text{ МПа}$) и заканчивали по достижении в металле 0,03—0,04 % C. Послепродувочный шлак раскисляли смесью ФС45 и алюминия. По ходу балансовых плавки отбирали пробы металла и шлака. Последний подвергали химическому анализу на 7 оксидных соединений (табл. 1), а также на суммарное содержание никеля и меди. Содержание оксидов хрома дано в пересчете на Cr_2O_3 , хотя некоторое их количество присутствует в виде $Cr^{2+}O$.

Петрографический анализ шлака показал, что основными минеральными фазами во всех пробах являются шпинелиды, силикатное стекло и корольки металла, химический состав которых непрерывно изменяется по ходу окислительного и восстановительного периодов плавки. Несмотря на сложный химический состав шпинелидов в общем виде они описываются фор-

Таблица 1

Время отбора проб	Условный номер плавки	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	MgO	MnO	SiO_2	CaO	Σ (Ni)	Σ (Cu)
После расплавления	1	13,7	5,9	4,3	6,2	4,0	35,8	28,4	0,52	0,21
	2	13,9	5,7	4,2	5,9	3,9	36,2	27,3	0,50	0,20
	3	14,2	5,3	4,0	5,7	4,2	36,1	26,2	0,46	0,18
	4	14,0	5,8	4,1	5,9	4,5	35,7	29,3	0,44	—
	5	13,6	6,0	4,6	6,4	3,8	34,3	28,3	—	—
После продувки ванны кислородом	1	41,7	7,2	3,1	6,4	2,5	20,7	13,0	1,54	0,32
	2	40,9	6,9	3,0	6,7	3,2	20,2	12,9	1,21	—
	3	38,5	6,8	3,8	6,8	3,4	20,9	13,6	0,73	0,30
	4	41,0	7,0	3,0	6,3	3,9	21,0	12,4	2,01	0,34
	5	42,4	7,4	2,3	6,1	3,0	19,6	12,0	2,96	0,36
После раскисления ванны ФС45 и Al	1	22,5	3,1	9,9	7,2	3,1	23,1	15,3	0,62	—
	2	21,3	2,6	11,0	7,6	3,6	25,6	15,2	0,51	—
	3	20,6	2,3	10,6	7,9	4,7	26,0	15,0	0,47	—
	4	21,5	2,7	9,8	7,4	3,2	24,3	15,4	—	—
	5	20,9	2,5	10,1	7,5	3,5	25,9	15,5	—	—

мулой $A[B_2]O_4$, где A — катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , B — катионы Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} .

При указанном распределении катионов по тетраэдрическим и октоэдрическим (B) позициям шпинель имеет нормальную структуру. Катион Ni^{2+} может занимать как октаэдрические, так

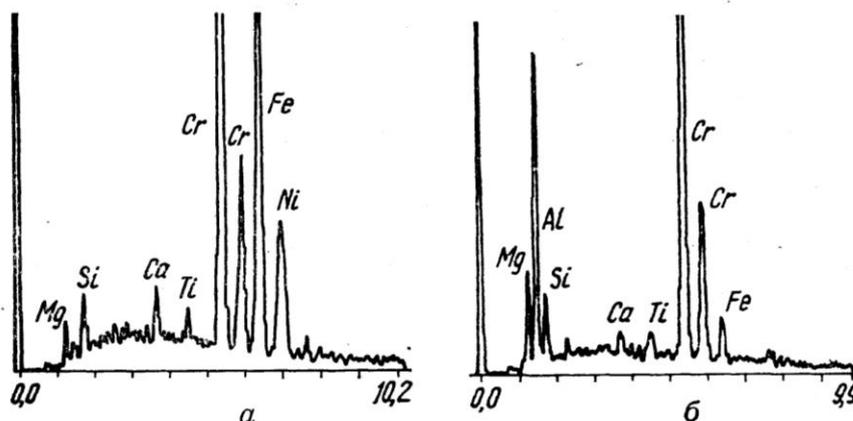


Рис. 1. Состав шпинелей послепродувочных (а) и раскисленных алюминием (б) шлаков

и тетраэдрические позиции, образуя шпинели с обращенной структурой (например $(Ni_{0,25}^{2+}Al_{0,75}^{3+})(Ni_{0,75}^{2+}Al_{1,25}^{3+})O_4$ и нормальной (нихромит $(Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+})(Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+})_2O_4$, кохромит $(Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+})(Cr^{3+}, Al^{3+})_2O_4$).

Микрорентгеноспектральными анализами установлены химические составы минеральных фаз. Количество хромшпинелидных фаз в раскисленном кремнием и алюминием послепродувочном шлаке меньше, чем в шлаке после продувки. Содержание Cr^{3+} в раскисленном шлаке ($I_{Cr}=1 \cdot 10^2$ имп/с) в три раза меньше по сравнению со шлаком конца продувки ($I_{Cr}=3 \times 10^2$ имп/с).

Важно отметить, что авторами впервые в кристаллохимической структуре хромшпинелидов в послепродувочных шлаках обнаружен никель (рис. 1), концентрация которого зависит от ряда факторов, в том числе и от окислительного потенциала системы металл—шлак—газ.

Содержание NiO в окисной системе $FeO-NiO$, находящейся в равновесии с железоникелевым расплавом, повышается по мере увеличения никеля и кислорода в металлической фазе $X NiO=1,212$ [% O]. Следует также отметить, что в кристаллохимические структуры шпинели, хромшпинелидов может входить целый ряд катионами с ионным радиусом от 0,04 до 0,1 нм. Поскольку $r_{Si^{4+}}=0,039$ нм, а $r_{Co^{2+}}=0,106$ нм, то эти катионы не входят в структуры хромшпинелидов и образуют в закристаллизованных пробах шлаков силикатную фазу.

Расчеты авторов показали, что в послепродуктовом шлаке хромшпинелиды имеют формульный состав $Mg_{0,71}^{2+}Fe_{0,29}^{2+}[Cr_{1,66}^{3+}Fe_{0,24}^{3+}Ni_{0,1}^{2+}]O_4$, а силикатное стекло $(Ca_{0,34}Mg_{0,2}Si_{0,46})O_3$. При раскислении шлака алюминием и кремнием изменяется химический состав шпинелидов $(Mg_{0,74}Fe_{0,26}) \cdot [Cr_{1,07}Al_{0,93}]O_4$ и силикатных фаз. Замещение Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} в составе шпинелидов Al^{3+} сопровождается уменьшением параметров кубической решетки от 0,8356 до

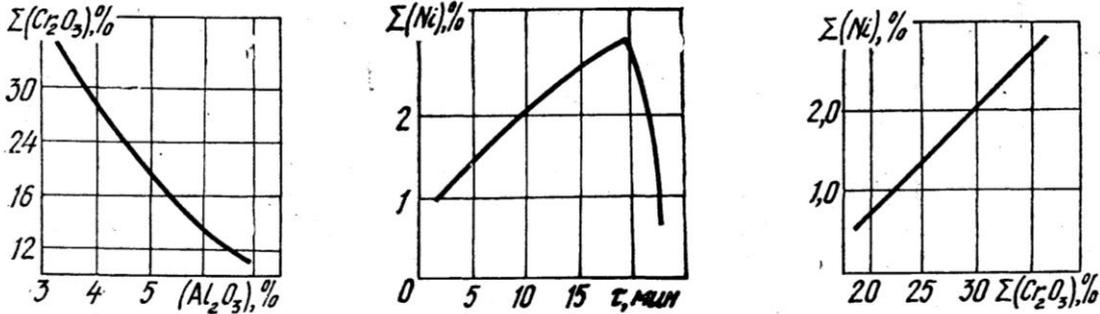


Рис. 2. Взаимосвязь (% Cr_2O_3) — (Al_2O_3) в шлаках плавки хромоникелевой медьсодержащей стали по действующей технологии выплавки в дуговой электропечи вместимостью 40 т

Рис. 3. Изменение суммарного содержания никеля в шлаке по ходу продувки стальной ванны кислородом и после раскисления шлака анодным сплавом

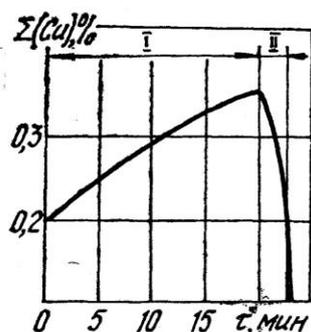
Рис. 4. Взаимосвязь между (% Ni) и (% Cr_2O_3) в шлаке по ходу продувки стальной ванны кислородом

0,8292 нм для послепродуктового и раскисленного шлаков соответственно.

В результате проведения балансовых плавок установлены парные связи Cr_2O_3 и Al_2O_3 , Cr_2O_3 и $(Ni+NiO)$. Повышение в шлаке содержания Al_2O_3 на 1 % приводит к снижению концентрации Cr_2O_3 на 2—3 % (рис. 2). За период продувки суммарное содержание $(NiO+Ni)$ повышается с $\sim 0,5$ % в начале до ~ 3 % в конце, а после раскисления шлака алюминием снижается до 0,48 % (рис. 3).

Парная связь $(\Sigma Ni) = (Cr_2O_3)$ (рис. 4) объясняется тем, что никель, как было показано выше, входит в основном в состав хромшпинелидов. Поведение меди по ходу продувки аналогичны никелю. Наиболее высокое содержание ее (до 0,36 %) (рис. 5) в шлаке приходится на конец продувки. Причем увеличение концентрации меди в шлаке обусловлено не только рольками металла, но и более активным переходом ее из металла в шлак в оксидной форме, поскольку растворимость оксидов меди в шлаковых расплавах системы $Cr_2O_3-MgO-CaO-SiO_2$ увеличивается с повышением окислительного потенциала газовой фазы [4].

На основании проведенных исследований разработана и освоена в условиях завода «Днепроспецсталь» ресурсосберегающая технология выплавки хромоникелевой медьсодержащей стали ЭИ943 (ГОСТ 5632—82) методом переплава в дуговых печах вместимостью 40 т. Сущность технического решения по разработанной технологии заключается в выплавке стали ЭИ943



методом переплава под высокоглиноземистыми шлаками (10—20 % Al_2O_3), образующимися в результате окисления присаживаемого в расплав перед продувкой стальной ванны медьалюминиевого анодного осадка (25—30 % Cu, 50 % Al, 6—10 % Si, Fe — ост.).

Рис. 5. Изменение суммарного содержания меди ходу продувки стальной ванны кислородом и раскиснения шлака анодным сплавом

Согласно разработанной технологии анодный осадок дают в завалку и присаживают в стальную ванну перед продувкой из расчета получения в готовом металле 2,5—3,0 % Cu. Плавки шихтуют из расчета получения по расплавлению 16—19 % Cr, 28—30 % Ni, 2—3 % Cu, 0,3—0,4 % C. После проплавления шихты стальную ванну нагревают до температуры 1840—1873 К и начинают продувку расплава кислородом ($I_{O_2}=0,6 \dots 0,8 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$, $P_{O_2}=1,3 \dots 1,5 \text{ МПа}$) через сводовую водоохлаждаемую фурму в течение 20—25 мин. Окислительный период за-

Таблица 2

Период плавки	Номер плавки	Химический состав шлака, %						Основность % CaO/ % SiO ₂
		CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
По расплавлению металлов	1	13,8	12,6	3,9	5,8	12,4	18,6	1,11
	2	14,0	11,8	4,0	5,4	12,0	19,4	1,17
	3	13,5	12,2	3,7	6,0	11,6	19,1	1,16
	4	13,6	13,0	3,6	6,1	12,5	19,8	1,09
	5	14,2	12,7	3,8	5,3	12,3	18,8	1,15
После продувки ванны кислородом	1	10,6	29,4	4,5	6,5	11,6	22,4	0,91
	2	9,6	30,6	4,6	6,9	11,3	22,1	0,84
	3	11,0	28,8	4,2	7,2	11,0	25,4	1,00
	4	12,3	29,7	4,9	6,8	11,9	24,6	1,03
	5	8,7	29,1	3,8	7,1	11,5	23,5	0,76
После раскиснения шлаком	1	15,4	18,7	4,7	5,6	11,3	23,4	1,36
	2	13,6	16,4	3,5	5,4	11,2	25,1	1,21
	3	14,5	17,5	3,9	5,8	11,0	26,1	1,32
	4	15,0	16,9	4,2	—	10,8	24,9	1,39
	5	13,8	18,0	4,5	—	11,4	25,7	1,21

канчивают при концентрации в металле 0,03—0,04 % С и приступают к раскислению шлака медьалюминиевым анодным осадком.

Анализ результатов проведенных плавов показывает, что при выплавке стали по разработанной технологии содержание оксидов хрома в послепродуктовом шлаке снижается в 1,3—2,0 раза (табл. 1, табл. 2). При использовании в плавке стали ЭИ943 анодного осадка расход низкоуглеродистого феррохрома марки ФХ002 уменьшается на 20 % и позволяет полностью отказаться от использования катодной меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов.— М.: Металлургия, 1988.— 784 с.
2. Janke D., Fischer Wilhelm Anton. Gleichgewichte von Chrom and Mangan mit Sauerstoff in Eisenschmelzen bei 1600 °C // Arch. Eisenhüttenw.— 1976.— 47.— N 3.— S. 147—151.
3. Morita K., Inove A., Takayama N., Sano N. // Tetsu to hagane., S Iron and Steel Inst. Jap.— 1988.— 74.— N 6.— P. 999—1005.
4. Mozer Z., Fitzner K., Zakalski W. Free energies of formation of NiO and Cu₂O by EMF measurement involving solid electrolytes // Bull. Acad. pol. sci. Sencitech. — 1975.— 23.— N 3.— P. 75—81.
5. Nakamura Y., Uchimura M. Solubilities of oxigen in Fe—Cr melt in equilibrium with MgO Cr₂O₃ and L—CaCr₂O₄ // Trans. Iron. and Steel Inst. Jap.— 1973.— 13.— N 5.— P. 343—349.
6. Stainless outlook: More growth after a downer in'90 // Mod. Metals.— 1990.— 46.— N 4.— P. 56—68.

УДК 669.046.554:669.187.52(088.8)

М. И. Гасик, В. Г. Иванов, Н. А. Кравченко

Металлургическая академия Украины

Внепечное электровакуумное рафинирование жидкой стали

Разработан и прошел опытно-промышленные испытания принципиально новый процесс внепечного нагрева и рафинирования стали методом генерации тепла пропусканием электрического тока в струе жидкого металла, истекающего при переливе металлического расплава из ковша в вакуумный ковш. Совмещение в одном процессе нагрева и вакуумирования жидкой стали вне печи является альтернативой внепечной обработки стали с использованием двух агрегатов — печи-ковша и вакууматора. В сравнении с известным электровакуумное рафинирование в 1,5–2 раза снижает затраты на капитальное строительство, исключает использование дорогих и дефицитных графитированных электродов и на 30–50% сокращает продолжительность внепечной обработки. Ил. 1. Библиогр.: 7 назв.

вакуумирование стали, плазма электродугового разряда, повышение качества стали, снижение капитальных затрат, конкурентоспособность

Повышение конкурентоспособности машиностроительной продукции непосредственно связано с улучшением качества стали, сплавов и снижением их себестоимости. В мировой сталеплавильной практике проблема повышения качества металлопроката решается, при прочих равных условиях, путем применения внепечной двухстадийной обработки с использованием двух агрегатов — печи-ковша и вакууматора. Однако используемые в этой технологической схеме вакууматоры (порционные, циркуляционные и др.) и установки для нагрева и рафинирования жидкого металла печь—ковш весьма дорогостоящие (30–50 млн долл. США на 1 млн т обрабатываемой жидкой стали), низкопроизводительные, а эксплуатация установок печь—ковш требует дорогих и дефицитных графитированных электродов. Двухстадийная схема внепечного рафинирования стали исчерпала свои возможности и в отношении ускорения нагрева жидкой стали, повышения скорости тепло- и массообменных процессов [1–6].

Кафедрой электрометаллургии ГМетАУ на основе результатов фундаментальных исследований впервые в миро-

вой практике разработан и прошел опытно-промышленную отработку принципиально новый процесс внепечного электровакуумного рафинирования стали (ЭВР). Сущность этого процесса заключается в следующем.

Во время наполнения сталеразливочного ковша на металл воздействуют электродуговым разрядом путем создания разности электрических потенциалов на участке свободного падения струи и пропускания через нее электрического тока. За счет электродинамического воздействия плазмы электродугового разряда металл в струе интенсивно диспергируется на мелкие капли. При этом резко повышается контактная поверхность взаимодействующих фаз «металл—газ—шлак—плазма электродугового разряда» в вакуумном пространстве и ускоряются протекающие в ковше процессы тепло- и массообмена [3, 4].

Совмещение при электровакуумном способе операций вакуумирования и нагрева металла в ковше позволяет вести процесс одностадийным методом, сократить на 30–50% время внепечной обработки и в 1,5–2 раза уменьшить капиталовложения. Опытно-промышленная проверка технологии ЭВР проводилась на 10-т промышленной установке, созданной на базе промышленной вакуумной камеры для вакуумирования металла методом перелива из ковша в ковш, снабженной пароежекторным насосом НЭВ-100/0,5. Электропитание установки осуществляли от трансформатора ТНМП-6300/10У2 и тиристорного преобразователя ТПВ-6300/460 мощностью 3600 кВА (рисунок).

Плазма электродугового разряда в струе возбуждалась через 1–3 с после начала металлоподачи в ковш и стабильно горела на протяжении всего периода обработки стали в вакууме, заполняя 3/4 рабочего пространства ковша.

Электрические характеристики процесса исследовались методом светолучевой осциллографии с помощью двух осциллографов К115. Регистрировались обзорные осциллограммы всего процесса при скорости протяжки 50 мм/с и осциллограммы отдельных фаз, совмещенных с киносъемкой, при скорости протяжки 2500 мм/с, которые также свиде-

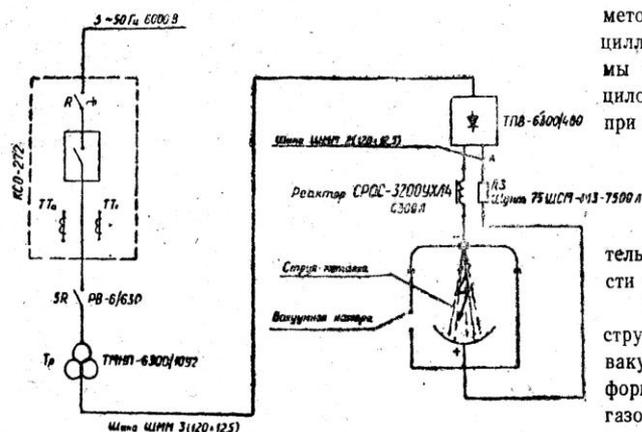


Схема 10-т установки электровакуумного рафинирования стали в ковше

тельствовали о легкой управляемости, высокой стабильности электрического режима и процесса в целом.

Интенсивное электродинамическое диспергирование струи на капли в плазме электродугового разряда под вакуумом в связи с действием электромагнитных сил и формированием в струе интенсивных высокотемпературных газовых потоков способствует ускорению массообмена и повышению скорости рафинирования [7]. Степень рафи-

нирования углеродистой стали по способу ЭВР (А) и при вакуумировании струи в ковше по обычной технологии (Б) показана ниже:

	А	Б
Масса плавки, т	3-7	3-7
Скорость передвига, т/мин	1-2	0,9
Остаточное давление ГПа	29,0	19,3
Среднее время падения капель, с	0,2	0,2
Скорость углеродистого раскисления, % [С], мин	18,0	6,6
Конечное содержание элементов в стали, % абс. (степень удаления, % отн.)		
[С]	0,96 (6)	1,00 (2)
[O]	0,008 (30)	0,0,1 (0)
[N]	0,0003 (63)	0,0004 (22)
[N]	0,004 (31)	0,010 (0)

Как следует из приведенных данных, при электровакуумном способе достигаются более высокие скорости рафинирования стали даже при относительно повышенном остаточном давлении.

В результате исследований установлено, что металл после электровакуумного рафинирования нормально разливается с температурой на 20-40 °С ниже обычной. Это свидетельствует о гомогенизации металлического расплава во время ЭВР, что способствует получению более однородной и плотной структуры в твердом состоянии.

Так, применение способа ЭВР позволило в сравнении с обычной выплавкой стали существенно повысить механические свойства металла. Ударная вязкость опытной стали 40ХН при испытании продольных образцов повысилась с 67,5 до 100 Дж/см² (при этом повысились даже прочностные характеристики: σ_b с 1030 до 1130, σ_t с 830 до 935 Н/мм²).

Разработана математическая модель температурного режима процесса ЭВР, учитывающая взаимосвязь конечной T_k и начальной T_0 температур металла в ковше, расхода металла q , т/мин, при ЭВР, величины подводной мощности P , кВт, длительности обработки Δt , мин, массы плавки M , т, количества присаживаемой в ковш i -й добавки C_i , %, КПД электронагрева η :

$$T_k = T_0 + P \Delta t \eta / (60CM) - 132 \exp(-5,5 \cdot 10^{-2} q) + \sum \Delta T_i C_i, \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Так, например, для получения заданной конечной температуры металла в ковше после вакуумирования $T_k = 1600$ °С, а также с учетом $P = 20$ МВт, $\Delta t \leq 10$ мин, $C = 0,24$ кВт·ч/(т·град), $M = 100$ т, $q = 10$ т/мин, $\eta = 0,80$, количества присаживаемой в ковш добавки (70% FeMn) $C_i = C_{Mn} = 1\%$ ($\Delta T_i = \Delta T_{Mn} = -25$ °С, где $\Delta T = T_{i1} - T_{i2}$, а T_{i1} и T_{i2} — температура металла соответственно до и после введения добавки), начальная температура металла должна составить:

$$T_0 = 1600 - 20 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 0,80 / (60 \cdot 0,24 \cdot 100) + 132 \exp \times (-5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10) + 25 \cdot 1 = 1600 - 110 + 76 + 25 = 1590 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Устройство дистанционного управления скоростью истечения струи в комплексе с температурным и тензометрическим датчиками, а также регулятором мощности источника питания позволяет создать систему автоматического управления электрическим режимом нагрева металла в ковше под вакуумом. С этой целью были разработаны алгоритмы взаимосвязи расхода металла и мощности ду-

гового разряда в струе:

$$q = -2M \cdot \tau / \Delta t^2 + q_0,$$

где $q_0 = 2M / [\Delta t \cdot (1 - 1/K)]$,

и

$$P = (-1,2 \cdot 10^2 \cdot C \cdot M \cdot \Delta T \cdot \tau / \Delta t^2 + P_0) \cdot 1/\eta,$$

где $P_0 = 1,2 \cdot 10^2 \cdot C \cdot M \cdot \Delta T / [\Delta t (1 - 1/K) \cdot \eta]$.

Например, при заданной продолжительности процесса ЭВР $\Delta t = 10$ мин для 100-т плавки, необходимости температурной компенсации тепловых потерь металла $\Delta T = 110$ °С во время вакуумирования с вводом в ковш добавок, начальной длине струи металла в ковше $l_0 = 3,2$ м и конечной $l_k = 0,35$ м ($K = l_0/l_k = 3,2/0,35 = 9,14$) расход металла и мощность дугового разряда в начале процесса должны составить соответственно:

$$q_0 = 2 \cdot 100 / [10 \cdot (1 - 1/9,14)] = 22,4 \text{ т/мин};$$

$$P_0 = 1,2 \cdot 10^2 \cdot 0,24 \cdot 100 \cdot 110 / [10 \cdot (1 - 1/9,14) \cdot 0,80] = 44460 \text{ кВт}.$$

При этом q и P , например, на 5-й мин составят:

$$q_5 = -2 \cdot 100 \cdot 5 / 10^2 + 22,46 = 12,46 \text{ т/мин},$$

$$P_5 = (-1,2 \cdot 10^2 \cdot 0,24 \cdot 100 \cdot 110 \cdot 5 / 10^2 + 44460) \cdot 1/0,80 = 33775 \text{ кВт},$$

а в конце процесса

$$q_{10} = -2 \cdot 100 \cdot 10 / 10^2 + 22,46 = 2,46 \text{ т/мин};$$

$$P_{10} = (-1,2 \cdot 10^2 \cdot 0,24 \cdot 100 \cdot 110 \cdot 10 / 10^2 + 44460) \cdot 1/0,80 = 15975 \text{ кВт}.$$

Таким образом, автоматический режим управления обеспечивается при одновременном поступлении на АСУ ЭВР двух сигналов — от датчика непрерывного тензометрического взвешивания ковша q_i и тока в струе I_i , что практически возможно реализовать в действующих сталеплавильных цехах.

Выводы

Разработан принципиально новый электровакуумный способ внепечной обработки жидкой стали, заключающийся в воздействии на струю жидкого металла в ковше под вакуумом электродугового разряда. Этот способ позволяет совместить операции вакуумирования и нагрева металла в ковше, снизить в 1,5-2 раза капитальные затраты в сравнении с применяемым за рубежом дуплекс-процессом на установках порционного (циркуляционного) вакуумирования ковш-печь и увеличить объем выпускаемой в Украине конкурентоспособной металлопродукции.

Библиографический список

- 1] Гасик М. И. К вопросу о создании и развитии промышленной вакуумной технологии в черной металлургии // Нариси з історії природознавства і техніки.— 1984.— Вип. 30.— С. 55-59.
- 2] Иванов В. Г., Кравченко Н. А., Терещенко В. Т., Гасик М. И. // Проблемы специальной электрометаллургии.— 1992.— № 2.— С. 93-101.
- 3] А. с. 869343 СССР.
- 4] А. с. 1028070 СССР, С21С 7/10.
- 5] Гасик М. М., Гасик М. И. Термодинамическое равновесие углерод-кислород в жидком железе при вакуумной обработке: Науч. сообщ. 10-й Всесоюз. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов».— М.: Черметинформация, 1991.— Ч. III.— С. 108-109.
- 6] Внепечные способы улучшения качества стали / Н. М. Чуйко, А. Т. Перевязко, Р. Е. Даничек и др.— Киев: Тэхніка, 1978.— 128 с.
- 7] Иванов В. Г. // Металлургия и коксохимия. Электрометаллургия стали и ферросплавов.— Киев: Тэхніка, 1986.— Вып. 90.— С. 13-18.

УДК 669.15-198; 669.168

В.П. Солошенко, В.И. Ерко, А.Г. Лихачев
ОАО «Стахановский завод ферросплавов»М.И. Гасик /д.т.н./
НМетАУ

Промышленное освоение технологии выплавки 75%-ного ферросилиция в закрытых электропечах

Изложены физико-химическое обоснование и результаты успешного промышленного освоения технологии выплавки 75%-ного ферросилиция в закрытых электропечах единичной мощности 27,5МВ·А с использованием в шихте кварцита, коксика, газового угля, стальной стружки, железной руды и возвратных отходов. Установлены параметры технологии, обеспечивающие продолжительный период выплавки ферросилиция без остановки печи при 10%-ном сокращении удельного расхода электроэнергии. Табл. 2. Библиогр.: 5 назв.

высокопроцентный ферросилиций, закрытая ферросплавная электропечь, кварцит, коксик, газовый уголь, железная руда, удельный расход электроэнергии

Высокопроцентный 75%-ный ферросилиций (марки ФС75 по межгосударственному ГОСТу 1415-88 (ГОСТ 1415-93) относится к элитной экспортно-ориентированной продукции, спрос на который, на международном рынке ферросплавов, постоянно повышается. Вместе с тем производство ферросилиция марки ФС75 связано с рядом технологических трудностей, в первую очередь, сложностью физикохимии процессов и неотработанностью рациональных параметров выплавки этого сплава в закрытых печах [1-3].

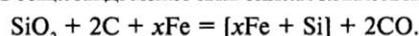
Известно [1], что ферросилиций всех марок от ФС20 до ФС70 включительно выплавляется в закрытых рудовосстановительных электропечах непрерывным процессом с улавливанием, очисткой и утилизацией калорийного газа (85-90 % CO). Зарубежный и отечественный опыт свидетельствует, что в последние годы часть производителей ферросилиция отстаивают целесообразность выплавки ферросилиция в открытых печах с дожиганием газа на колошнике печи с утилизацией тепла.

В опытных кампаниях прежних десятилетий по выплавке ферросилиция ФС75 в закрытых печах отмеченные выше трудности не были преодолены, хотя М.А. Рысс [4] отмечал, что на ЧЭМК в закрытой печи мощностью 21МВ·А успешно была проведена кампания выплавки сплава ФС75 в течение 30 суток. Однако в конце кампании вынуждены были остановить работу печи в этом режиме.

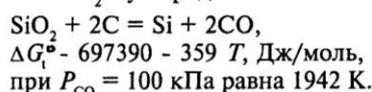
В 90-ых годах ферросилиций ФС75 продолжали выплавлять в открытых печах с дожиганием газа на колошнике печи с улавливанием пылегазовоздушной смеси и очистки ее в «сухих» газочистках. Для выплавки ферросилиция на ОАО «СЗФ» применяют следующие материалы: Овручский и Толкачовский кварциты (Житомирская обл.), каменноугольный кокс (кокс-орешек), стальную стружку и возвратные материалы. При выплавке сплава ФС75 практически обязательным компонентом должны быть дефицитная древесная щепа (или древесный уголь), которые уменьшают спекание сырьевых компонентов в верхних слоях шихты и тем самым улучшают ее газопроницаемость и электросопротивление. С увеличением содержания кремния в ферросилиции от 19 до 92 % доля стальной стружки по отношению к кварциту (то же к коксу) уменьшается, а при выплавке сплава ФС90 стружка не используется.

Важно отметить, что по мере повышения концентрации кремния в выплавляемом ферросилиции снижается полезное использование кремния кварцита и повышается непроизводительный удельный расход кокса (так называемый «угар» кокса) (табл. 1).

Химизм процесса получения ферросилиция всех марок в общем виде может быть описан балансовой реакцией



Теоретическая температура начала реакции чистого SiO₂ с углеродом



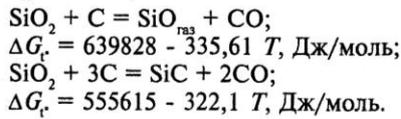
Растворение восстанавливаемого кремния в железе снижает теоретическую температуру начала реакции (температуру процесса) благодаря экзотермичности взаимодействия жидкого железа с кремнием.

Физико-химическая особенность процессов, происходящих в ваннах ферросилициевых печей,

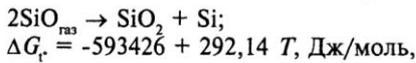
Таблица 1. Составы колош шихты для выплавки различных марок ферросилиция в условиях ОАО «СЗФ»

Марка сплава	Содержание компонента, кг			Отношение кварцит : кокс	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/колошу
	кварцит	кокс	стальная стружка		
ФС 90	300	117	-	1 : 0,390	1600-1700
ФС 75	300	122	40	1 : 0,406	1400- 1500
ФС 65	300	138	70	1 : 0,460	1350-1450
ФС 45	300	140	170	1 : 466	1300-1400
ФС 25	300	142	420	1 : 0,373	1300-1400
ФС 20	300	142	540	1 : 0,373	1300-1400

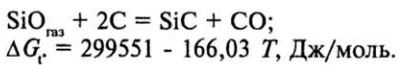
проявляется в образовании и участии в восстановительных реакциях, приводящих к получению ферросилиция, промежуточных соединений $\text{SiO}_{\text{газ}}$ и $\text{SiC}_{\text{газ}}$ по реакциям:



Теоретические температуры начала этих реакций ($\Delta G_r = 0, P_{\text{CO}} = 100 \text{ кПа}$) соответственно равны 1906 К и 1724 К. Оксид $\text{SiO}_{\text{газ}}$ образуется и в основном расходуется в условно выделяемой «внутренней зоне» ванны печи, хотя определенная доля его конденсируется в верхних слоях шихты или во «внешней зоне», с последующим диспропорционированием по экзотермической реакции



а также расходуется по эндотермической реакции взаимодействия с коксом



Часть $\text{SiO}_{\text{газ}}$, пройдя через верхние слои шихты, окисляется O_2 , H_2O , CO_2 до SiO_2 и уходит с колошниковым газом на очистку.

С ростом концентрации кремния в ферросилиции, повышается температура колошника, что сопровождается потерями $\text{SiO}_{\text{газ}}$ с последующим окислением его во «внешней зоне» ванны печи и на колошнике до кремнезема. Увеличение количества кремнеземистой пыли (79,6–86,9 % SiO_2 ; 0,4–2,74 % SiC ; $C_{\text{общ.}}$ - 3,3–5,4; 1,23–3,08 % Al_2O_3 ; 0,25–0,84 % CaO) в составе колошниковых газов сверх определенного предела, сопровождается зарастанием подсводового пространства печи, газозаборного и газоотводящего трактов кремнеземистыми отложениями. При выплавке сплава ФС75 влияние этих факторов в прежние периоды освоения выплавки в закрытых печах было настолько велико, что безопасная и эффективная работа печи становилась невозможной [4–5].

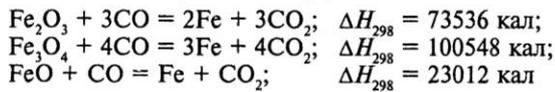
При большом избытке углерода (кокса) в составе шихты даже в открытых печах, происходит зарастание ванны печи тугоплавкой полувосстановленной массой, состоящей из карбида кремния, кремнезема и глиноземистого шлака.

На основании обобщения и анализа данных, выполненных в разные периоды времени освоения технологии выплавки ферросилиция различных марок и, прежде всего, ФС75 в открытых и закрытых печах, достигнуто более глубокое понимание сущности восстановительных процессов и явлений, происходящих в ваннах ферросилициевых печей во взаимосвязи с электрическим и газовым режимами работы печей. Это позволило приступить к разработке сложнопараметрической технологии выплавки ферросилиция марки ФС75 и организации промышленного его производства в закрытых печах.

Промышленные кампании по выплавке сплава

ФС75 проводили в закрытой печи со следующими характеристиками: мощность печного трансформатора 27,5 МВ·А, диаметр кожуха печи 9600 мм, высота кожуха печи 5100, диаметр ванны по углеродистой футеровке 8020, глубина ванны 2900, диаметр каждого из трех электродов 1400 мм. Ванна печи укрыта металлическим водоохлаждаемым сводом. Печь оборудована системой «мокрой» газоочистки. С целью увеличения количества отсасываемого газа и уменьшения попадания оксида углерода на рабочие места, при работе печи с двумя траками газоотсоса печь ведут с отрицательным давлением газа под сводом (3–5 Па).

В опытную кампанию по выплавке ферросилиция ФС75 (октябрь–декабрь 1999 г., печь №6) продолжительностью 53 суток в составе шихты использовали, наряду с традиционными компонентами (кварцитом, коксиком, стальной стружкой, скрапом и отсевами ферросилиция), новые сырьевые материалы - железную кусковую руду и газовый уголь. Это позволило заменить часть дорогой и дефицитной стальной стружки, коксика и повлиять на ход процесса. Предполагалось, что эндотермические реакции косвенного восстановления оксидов железа, а именно [5]



позволят несколько снизить температуру «внешней зоны» ванны печи и тем самым уменьшить потери $\text{SiO}_{\text{газ}}$ с колошниковыми газами, а газовый уголь - обеспечит более высокое электросопротивление ванны печи в сравнении с применением кокса. Пиролиз газового угля во «внешней зоне» ванны печи сопровождается потреблением теплоты, что также должно оказывать влияние на температуру шихты в верхних слоях. Однако главный эффект, который предполагалось достичь, подбирая виды компонентов и их соотношение в шихте, это устранение или существенное уменьшение образования в кремнеземистых настывах под сводом пространства печи, в стаканах и трубопроводах газоочистки.

Применяемый в промышленных кампаниях газовый уголь Павлоградской ЦОФ фракции 13–50 мм характеризовался следующими показателями качества: зола 5,5–8,0 %; сера 1,4–1,6; летучие 39–41; влага общая 11–13 %. Зола имела следующий химсостав: 45,5 % SiO_2 ; 22,3 % Al_2O_3 ; 10,2 % CaO ; 15,5 % Fe_2O_3 ; 2,0 % Na_2O ; 0,7 % K_2O ; 0,6 % TiO_2 . Реакционная способность газового угля составляла 1,5–2,0 мл/(г·с).

В опытный период используемая (активная) мощность печи была 19074 кВт. Электрический режим поддерживался следующий: ток в электродах 72–75 кА, напряжение 210–220 В. Средний расход шихтовых материалов за кампанию составил (в кг/т): 2116 кварцита; 947 кокса; 168 стальной стружки; 93,1 железной руды; 73,4 газового угля; 32,1 скрапа ферросилиция и 76,3 отсева ферросилиция. Удельный расход электроэнергии был 8992 кВт·ч/т.

Положительный опыт плавки этой кампании

Таблица 2. Выплавка ФС 75 в закрытых печах ОАО «СФЗ» за 2001 год

1	Печи №№					Всего
	1	2	3	5	6	
Календарное время, сут.	109,26	206,35	114,87	88,38	63,12	581,98
Номинальное время, сут.	108,55	205,64	111,35	88,38	59,62	573,54
Фактическое время, сут.	106,1	201,25	108,20	85,88	57,00	558,43
Горячие простои, %	2,24	2,13	2,74	2,83	4,15	2,6
Производительность: т/ном. сутки	50,7	51,9	50,9	48,8	50,8	50,9
т/факт. сутки	51,9	53,0	52,4	50,2	53,1	52,2
Используемая мощность трансформатора, кВт	19146	19873	19690	18649	19068	19430
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т	8860	8999	9022	8924	8620	8927
Удельный расход шихты, кг/т						
• кварцит	1838	1818	1851	1882	1793	1835
• кокс	706	675	788	810	803	736
• стальная стружка	172	169	166	168	170	169
• скрап	42,6	41,2	38,6	44,6	39,8	41,3
• окалина	29,6	23,8	28,5	29,2	54,5	29,5
• газовый уголь	191,0	193	181	145	141	178
• древесная щепа	272	185	57	83	55	148

позволил приступить к промышленному производству ферросилиция ФС75 в закрытых печах, что было продиктовано также необходимостью выполнения в 2001 г. поставок этого сплава по зарубежным контрактам. В связи с этими обстоятельствами, наряду с выплавкой сплава ФС75 в двух открытых печах, в разные месяцы года выплавку сплава вели в шести закрытых печах, используя приведенную выше композицию шихтовых материалов. Основные технико-экономические показатели производства ферросилиция ФС75 приведены в табл. 2. Активная мощность всех печей была сопоставима: от 18649 до 19873 кВт. Поскольку в структуре себестоимости сплава доля стоимости электроэнергии составляет (40-45 %), важно отметить, что удельный расход ее при выплавке в закрытых печах находился в интервале 8860...9022 кВт·ч/т, что примерно на 10 % ниже в сравнении с расходом ее при выплавке

ферросилиция ФС75 в открытых печах.

Таким образом, длительные кампании по выплавке ферросилиция ФС75 по разработанной технологии позволили организовать производство конкурентоспособного ферросилиция в закрытых печах и обеспечить выполнение контрактов на поставку этого элитного сплава.

Библиографический список

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. - М.: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1999. - 764 с.
2. Солошенко П.С., Лихачев А.Г. Арбузов В.А. и др. // Сталь. - 1973. - №8. - С. 727-728.
3. Солошенко В.П., Лихачев А.Г., Солошенко П.С. // Бюлл. НТИ. Чер. металлургия. - 1979. - №8. - С. 40-42.
4. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1985. - 344 с.
5. Шедровицкий Я.С. Производство ферросплавов в закрытых печах. - М.: Металлургия, 1975. - 312 с.

УДК 669.187.25:669.184.144.22.

Ю.А. Нефёдов, А.В. Рабинович, Ю.В. Садовник

ГАЗОКИСЛОРОДНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ — УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СТАЛЕЙ, СПЛАВОВ И ФЕРРОСПЛАВОВ.

Викладено результати застосування методу газокисневого рафінування (ГКР) у енерго-озброєному конвертері з донним або комбінованим дуттям для одержання широкого кола високоякісних сталей, феросплавів і поліметалевих передільних сплавів. Показано універсальність методу ГКР, який дозволяє в одному агрегаті успішно проводити як окисне, так і відбудовне рафінування й одержувати високоякісну металопродукцію з мінімальними витратами матеріальних і енергетичних ресурсів.

The outcomes of application of a method of gas-oxygen refinement (GOR) in energy-armed the converter with base or combined blast for obtaining a broad circle of high quality steels, ferroalloys and polymetal melted of alloys are explained. The universality of a method GOR, permitting in one aggregate successfully is rotund to conduct both oxidising, and reduction refinement and to gain high-quality metal-commodity with minimum expenditures material and power resources.

Изложены результаты применения метода газокислородного рафинирования (ГКР) в энерговооруженном конвертере с донным или комбинированным дутьем для получения широкого круга высококачественных сталей, ферросплавов и полиметаллических передельных сплавов. Показана универсальность метода ГКР, позволяющего в одном агрегате успешно проводить как окислительное, так и восстановительное рафинирование и получать высококачественную металлопродукцию с минимальными затратами материальных и энергетических ресурсов.

Електроплавка стали в последнее время развивается опережающими темпами и в ближайшие годы достигнет [1], а по некоторым данным уже достигла [2] объёма производства стали в конвертерах, что определяется высокой плавильной способностью дуговых печей и возможностью переплава в них до 100% оборотного лома. При этом наблюдается тенденция сочетания электроплавки с конвертерным переделом. По данным [3,4] при создании модуля электропечь постоянного тока – конвертер капитальные затраты на 1т годового производства стали как на заводах с полным циклом, так и на мини-заводах примерно в 4 раза меньше, чем для типового электросталеплавильного цеха, и в 12-14 раз ниже, чем по традиционной схеме доменная печь – конвертер. Более того, создаются комплексные агрегаты типа *Arcon* [5] и *Conarc* [6,7], состоящие из двух взаимосвязанных корпусов, каждый из которых может поочередно работать как электропечь и как конвертер с верхней продувкой.

Комбинация конвертера и дуговой печи обеспечивает широкую маневренность при выборе металлошихты, повышение производительности при плавке на ломе, снижение расхода электроэнергии (до ≤ 225 кВ·ч/т углеродистой стали) и электродов (до $\leq 0,7$ кг/т). Однако как в модульном, так и в двухкорпусном варианте дуплекс-процесс электропечь – конвертер высокоэффективен лишь при окислительном рафинировании, как правило, нелегированной стали. Процессы, требующие восстановительной атмосферы, нейтральной или вакуума (раскисление, десульфурация, дегазация и легирование) во всех случаях переносятся в различные дополнительные

установки внепечной обработки, что естественно увеличивает капитальные вложения, усложняет организацию процесса и снижает его технико-экономические показатели.

Значительно возрастают возможности модуля, если вторым агрегатом является энерговооруженный конвертер донного или комбинированного дутья, газовые сети которого позволяют вводить в ванну газоокислородные смеси регулируемого состава, вплоть до полного исключения из них кислорода. Именно такой конвертер ёмкостью 60т, названный нами конвертером газоокислородного рафинирования (ГКР), успешно эксплуатируется с 1987г. в сочетании с дуговыми печами в условиях ОАО "Днепроспецсталь" применительно к производству высокохромистых коррозионностойких сталей [8].

Главными достоинствами технологии ГКР являются:

- возможность изменения в широких пределах окислительного потенциала подводимого дутья при поддержании минимальной окисленности металлической ванны;
- создание, при необходимости, условий для реализации восстановительных взаимодействий в конвертерной ванне;
- обеспечение условий эффективного протекания массообменных процессов на всех стадиях конвертерного передела;
- возможность осуществления в одном агрегате непрерывного дифференцированного режима продувки металлургических расплавов в зависимости от сортамента выплавляемой продукции.

Указанные достоинства определяют универсальность метода ГКР и практически неограниченность реализуемых в нем процессов.

Более чем тринадцатилетний опыт эксплуатации конвертера ГКР на заводе "Днепроспецсталь" подтвердил его высокую технико-экономическую эффективность при производстве коррозионностойких сталей. Этот процесс подробно изложен в нашей работе [8]. Здесь лишь отметим, что наряду со снижением расхода феррохрома и других ферросплавов, расхода электроэнергии и увеличением производительности этот метод обеспечивает массовую выплавку особонизкоуглеродистых сталей повышенной коррозионной стойкости.

В настоящее время завершаются работы по реконструкции сталеплавильного отделения сталелитейного цеха Миргородского арматурного завода, где взамен демонтированной дуговой печи ДСП-6 устанавливается 5,0т конвертер ГКР, что позволяет при увеличении примерно вдвое производства литья из коррозионностойких сталей практически полностью исключить потребность в безуглеродистом феррохроме при существенном увеличении качества продукции.

Указанные выше достоинства метода ГКР определяют его перспективность для производства большинства высококачественных сталей электропечного сортамента, исключая лишь высокоуглеро-

дистые инструментальные, шарикоподшипниковые и т.п. стали. Естественно, что максимальный эффект достигается при выплавке особонизкоуглеродистых сталей. В частности в конвертере ГКР ёмкостью 1,0 т, работающем в комплексе с дуговой печью ДСП-1,5, в ПЛНМП НМетАУ серией опытных плавов показана возможность получения этим методом сталей типа IF с содержанием углерода $\leq 0,010\%$. При окислительном рафинировании ванны при донной продувке параллельно с обезуглероживанием происходит существенное удаление цветных примесей, обладающих высокой по сравнению с железом упругостью пара(свинец, олово [8]), а также глубокая дегазация металла при его минимальной окисленности. Это обуславливает наиболее благоприятные условия для производства сталей для особоглубокой вытяжки, что подтверждено промышленной проверкой в условиях ОАО "Днепроспецсталь" при изготовлении опытной партии стали марки 18ЮА.

Эффективность метода ГКР возрастает с увеличением степени легированности ванны и, особенно, если речь идет о ферросплавах. Основными задачами в области совершенствования производства ферросплавов является повышение извлечения ведущего элемента (хрома, марганца и др.) при параллельном снижении удельного расхода электроэнергии.

Так, например, при выплавке углеродистого ферромарганца с содержанием кремния 5-7% достигается снижение расхода электроэнергии до 1500кВт·ч/т сплава и повышение извлечения марганца на ~5% по сравнению со стандартным сплавом, содержащим $\leq 2,0\%$ кремния [9]. Однако сплав с таким кремнием имеет ограниченную применимость при выплавке стали. В частности его использование практически неприемлемо для кипящего и даже полуспокойного металла.

Рафинирующая обработка высококремнистого марганца в конвертере ГКР позволяет получить стандартный по кремнию сплав без ухудшения показателей, достигнутых на стадии выплавки в руднотермической печи. Исследования, выполненные в 1,0 т конвертере ПЛНМП НМетАУ, показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве окислителя офлюсованного агломерата с основностью 1,8-1,9, который присаживается в конвертер перед сливом в него высококремнистого углеродистого ферромарганца. Перемешивание металла с образовавшимся шлаком осуществлялось донной продувкой нейтральным газом. В итоге рафинирования содержание кремния в сплаве снижается с 4,5-6,1% до 1,5-1,8% при параллельном снижении углерода с 3,95-4,12% до 3,48-3,84%, а сквозное извлечение марганца возросло до 81% (против 75-76% при выплавке стандартного углеродистого ферромарганца в электропечи). Снижение основности агломерата до 0,8-1,0 существенно ухудшает итоги рафинирования, а при ис-

пользовании малофосфористого шлака даже в смеси с известью процесс обескремнивания при продувке в конвертере вообще не реализуется.

Содержание марганца в отвальном конвертерном шлаке при использовании агломерата оптимального состава составило 16,7-18,0%, что идентично отвальным шлакам электропечной плавки. Подшихтовка этого малофосфористого материала при выплавке товарного силикомарганца позволит не только снизить содержание фосфора, но и существенно сократить количество шлаковых отходов.

Перспективным следует считать рафинирование стандартного углеродистого ферромарганца от углерода и кремния в конвертере ГКР. В этом случае плавка включает два периода. В первый окислительный период рафинирования в результате продувки ванны кислородом с параллельной присадкой известняка для снижения температуры металла и формирования основного шлака содержание углерода снижается с 5-7% до 1,0-2,3%, а кремний с 0,8-1,5% до 0,01-0,17%. Однако при этом в шлак переходят существенные количества марганца. Поэтому во втором периоде плавки для его восстановления производится присадка силикомарганца. В результате сквозное извлечение марганца возрастает на 4%, а расход электроэнергии снижается на 820кВт·ч/т по сравнению с двухстадийным электропечным процессом. Сквозной расход марганцевого концентрата (48% Mn) снижается на 0,82т/т.

Разработанная технология была положена в основу рабочего проекта установки конвертера емкостью 5т в условиях Зестафонского завода ферросплавов (ЗЗФ). В конце 80-х годов были начаты работы по внедрению технологии. В частности был подготовлен и поставлен на ЗЗФ конвертер и основное технологическое оборудование. Однако с практически полной остановкой завода, вызванной политическим и экономическим положением в Грузии, дальнейшие работы были прекращены.

Ещё эффективней применение метода ГКР для получения металлического марганца (рис.1). В этом случае в конвертер заливается жидкий малофосфористый шлак и в первом периоде проводится его окислительная обработка, что позволяет снизить содержание углерода в нем с 0,3-0,4% до 0,08-0,14%. В совокупности с исключением науглероживания шлака электродами по сравнению с плавкой в электропечи это обеспечивает увеличение выхода марки Мр1 на 75,6%.

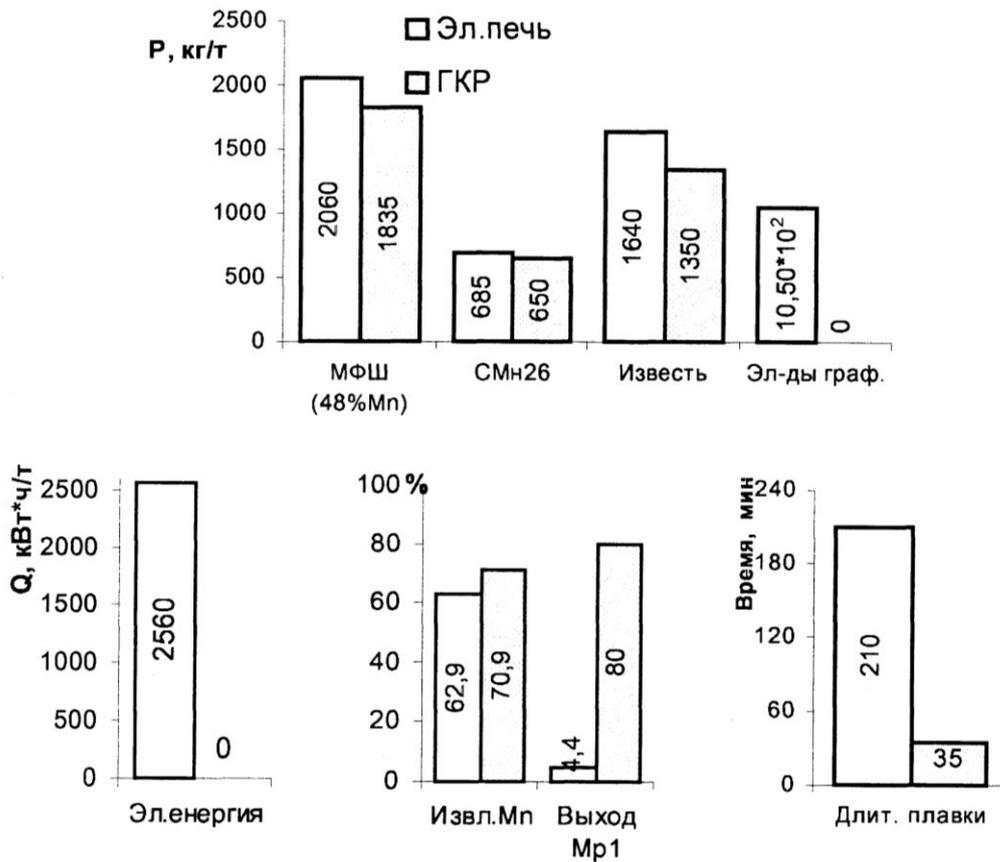


Рис.1 Показатели последнего передела производства металлического марганца

Восстановление марганца из шлака проводили передельным силикомарганцем (120-140кг/т шлака) при продувке нейтральным газом и с вдуванием пылевидной извести в количестве 170-180кг/плавку. По сравнению с традиционной электроплавкой сквозное извлечение марганца возрастает на ~2,5%, а сквозные расходы электроэнергии и марганцевого концентрата снижаются на 310 кВт*ч/т и 0,28т/т соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности применения метода ГКР для производства рафинированных марганцевых сплавов. Аналогичные результаты были получены при производстве безуглеродистого феррохрома.

В заключении приведем еще один пример применения ГКР в сложной схеме переработки полиметаллических материалов, а именно железомарганцевых конкреций [10]. Опробованная технология включает углевосстановительную плавку в руднотермической печи с получением малофосфористого марганцевого шлака и многокомпонентного попутного сплава, содержащего в среднем 28,0% Mn, 9,8% Ni, 1,3% Co, 7,3% Cu, 3,4% C, 1,5% P и остальное железо. Его последующее рафинирование и обогащение по цветным металлам проводили в 1,0т конвертере ГКР, дополнительно оборудованном верхней односопловой кислородной фурмой. Расход кислорода через неё составляет 1,2нм³/т-мин, а через три донных фурмы — 0,8нм³/т-мин. Защиту

донных фурм осуществляли природным газом с расходом 0,1нм³/т·мин. В начальной стадии процесса интенсивно окисляется марганец и углерод, содержание которых через ~25мин продувки снижается до 2,4-2,5% и 0,04-0,05%, соответственно. Суммарное же содержание цветных металлов за этот период возрастало до 27-30%. После удаления высокомарганцевого шлака (~40% Mn и 0,1% P) при последующей продувке той же продолжительности идет дальнейшее окисление марганца (до 0,10-0,15%) и железа, а также десульфурация ванны (до содержания фосфора в металле <0,2%) при увеличении суммы цветных металлов до 45-55%. При этом содержание оксидов никеля, кобальта и меди в шлаке увеличивается до 0,44; 0,09 и 0,62% соответственно, а их извлечение в металл составило 88,7; 84,5 и 81,9%.

Опыт проведения восстановительного периода в конвертере ГКР при выплавке нержавеющей сталей позволяет утверждать, что при отработке технологии конвертирования полиметаллической ванны с её донной продувкой на заключительной стадии аргоном или азотом и раскислением шлака углеродом можно существенно увеличить извлечение цветных металлов в сплав.

Таким образом приведенные примеры окислительного и восстановительного рафинирования свидетельствуют об универсальности метода ГКР и позволяют рекомендовать его применение для производства широкого круга сталей, сплавов и ферросплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Лопухов Передовые технологии электросталевильного производства. / Электрометаллургия.- 1999.-№8.-С.2-40.
2. А.З. Шевцов, Л.Н. Шевелев Влияние новых технологий на развитие мировой черной металлургии // Электрометаллургия.-1998.-№1.-С.2-10.
3. Окорочков Г.Н. Разработка комбинированного сталеплавильного модуля: дуговая печь постоянного тока – конвертер //Металлург.-1998.-№2.-С.23.
4. Перспективы развития конвертерного производства с использованием нагрева металла разрядом постоянного тока. А.З. Шевцов, П.И. Югов, Г.Н. Окорочков, Б.Ф. Зиновьев // Электрометаллургия.-1999.-С.2-9.
5. H.Evers, S.Stenkvis // MPT Int.-1997.-20.-№5.-P.58-61.
6. Metalproducing.-1998.-36.-№12.P.-13.
7. Stiel Times.-1997.-225.-№6.-P.227.
8. Ю.А. Нефедов, А.В. Рабинович, Ю.В. Садовник Разработка и промышленное использование технологии выплавки коррозионностойких сталей методом газокислородного рафинирования(ГКР)/ Современные проблемы металлургии. Научные труды ГМетАУ – Вып.1, Днепропетровск.,-1999.-С.112-132.
9. М.И. Гасик Марганец.-М.:Металлургия-1992.-608с.
10. Ю.В. Садовник, Ю.А. Нефедов, А.В.Рабинович О рациональной технологической схеме переработки железомарганцевых конкреций / Металлургия. Сб.научных трудов-вып.3,Запорожье.-2000.-С.23-26.

П. Ф. МИРОНЕНКО, О. Г. ГАНЦЕРОВСКИЙ, А. Н. ОВЧАРУК,
И. П. РОГАЧЕВ, кандидаты техн. наук

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫПЛАВКИ И ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА МАЛОФОСФОРИСТОГО ШЛАКА

Для обеспечения ферросплавной промышленности необходимым количеством малофосфористого шлака на Никопольском заводе ферросплавов (НЗФ) освоена технология выплавки шлака непрерывным процессом в электропечах РКЗ-21,0. В качестве марганцевого сырья используется марганцевый неофлюсованный агломерат марок АМНШ и АМНВ-2, изготавливаемый в соответствии с требованиями СТП 146-28—82 в аглоцехе завода. При этом агломерат АМНШ (41—43 % Mn; 20—22 % SiO₂; 3—5 % CaO; 0,20—0,22 % P) используется при выплавке шлака по ТУ 14-9-282—84 (товарная продукция), а АМНВ-2 — по СТП-146—33—83 для собственных нужд. С целью более полного осаждения корольков попутного металла (48 % Mn; 1,5 P; 3,5 % C; 45 % Fe) в шихту используют шлаковый щебень силикомарганца и чугунную стружку. Получаемый при этом малофосфористый шлак содержит 37,9—42,18 % Mn и 0,011—0,03 % P.

Таблица 1

Показатель качества, %	Год					
	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Содержание:						
марганца	34,8	37,8	37,3	36,4	36,8	37,1
фосфора	0,19	0,21	0,18	0,22	0,22	0,20
$P_{уд} = \frac{\% P}{\% Mn} 10^{-3}$	5,45	5,55	4,82	6,04	5,90	5,40
Содержание глинозема	23,1	18,4	19,6	19,5	19,8	20,5

Вследствие истощения запасов оксидных руд постоянно ухудшается качество марганцевого концентрата II сорта (табл. 1), поступающего для дефосфорации, что с учетом роста поставок смешанных и карбонатных концентратов определяет соответствующее снижение качества малофосфористого шлака. Так, выход товарного шлака от объема его выплавки составляет 35—40 %.

Таблица 2

Показатель производства	Год	
	1985	1986
Суточная производительность, б. т/сут.	321,8	321,1
Удельный расход электроэнергии, кВт · ч/б. т	932,9	992,0
Удельный расход шихтовых материалов, кг/б. т		
агломерата (48 % Mn)	1187	1268
коксовой мелочи	81	99,6
шлакового щебня	9,0	8,0
чугунной стружки	62	64
Выход попутного металла, кг/1000 кг шлака	117	163,9
Извлечение марганца в шлак, %	82,4	78,4

Работа печей, выплавляющих малофосфористый шлак, характеризуется технико-экономическими показателями, приведенными в табл. 2. Как видно, состояние технологии выплавки шлака не полностью соответствует современным требованиям, предъявляемым к качеству продукции. В связи с возрастающим вовлечением в производство карбонатных и смешанных руд возникла объективная

необходимость установления количественных закономерностей, характеризующих влияние тех или иных переменных на показатели процесса выплавки с целью установления оптимальных режимов плавки.

С использованием статистических методов исследований промышленных данных проанализирован характер влияния некоторых технологических факторов на содержание фосфора в шлаке и удельный расход электроэнергии. Были обработаны массивы наблюдений по технологическим данным выплавки шлака в 1985 и 1986 гг.

Таблица 3

Переменная	Условное обозначение	Среднее значение
Содержание фосфора в шлаке, %	(P)	0,016
Удельный расход электроэнергии, кВт · ч/т	$Q_{уд}$	1253
Содержание марганца в агломерате, %	Mп	42,1
Отношение $C_{ТВ}/Mп$ в шихте	$C_{ТВ}/Mп$	0,14
Содержание мелочи в коксе	M_k	18,4
Отношение железа к марганцу в шихте	$\langle Fe/Mп \rangle$	0,065

Условные обозначения и средние значения исследованных факторов приведены в табл. 3. Анализ корреляционной матрицы показал, что с большой степенью вероятности можно говорить о влиянии на содержание фосфора в шлаке и удельный расход электроэнергии только отдельных факторов. Выполненный расчет позволил получить эти зависимости.

Так влияние навески восстановителя $C_{ТВ}$ описывается следующими уравнениями регрессии (рис. 1):

$$Q_{уд} = 808 + 3593 C_{ТВ}, \quad R = 0,38; \quad (1)$$

$$(P) = 0,025 - 0,06 C_{ТВ}, \quad R = 0,60. \quad (2)$$

Причем, если для снижения $Q_{уд}$ требуется снижать навеску кокса, то для улучшения качества шлака ее требуется увеличивать. Очевидно, что в каждом конкретном случае необходимо выбирать оптимальную навеску восстановителя. Целесообразно поддерживать долю мелочи в навеске в пределах 40 % и иметь максимальное содержание марганца в сырье. (рис. 2). Эти зависимости описываются следующими уравнениями регрессии:

$$(P) = 0,0154 - 0,83 \cdot 10^{-3} \langle Mп \rangle, \quad R = 0,57; \quad (3)$$

$$(P) = 0,0178 - 1,54 \cdot 10^{-4} M_k + 1,9 \cdot 10^{-6} M_k^2, \quad R = 0,47. \quad (4)$$

Авторами определено количественное влияние навески железа в шихте на качество шлака (рис. 3), причем более надежно эта

зависимость описывается уравнением второй степени:

$$(P) = 0,018 - 0,021 \langle Fe/Mn \rangle, \quad R = 0,48; \quad (5)$$

$$(P) = 0,017 + 0,045 \langle Fe/Mn \rangle - 0,48 \langle Fe/Mn^2 \rangle, \quad R = 0,6. \quad (6)$$

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для получения качественного малофосфористого шлака и достижения

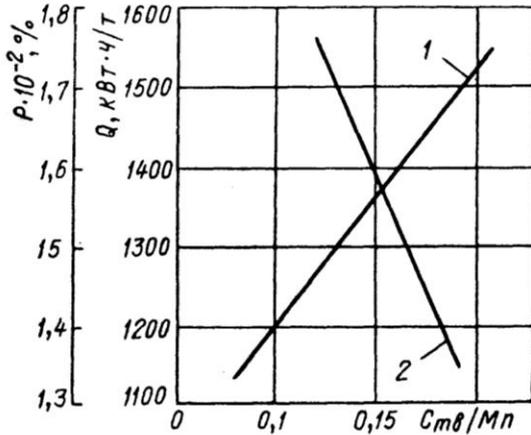


Рис. 1. Влияние навески восстановителя $C_{тв}$ на удельный расход электроэнергии $Q_{уд}$ и содержание фосфора P в шлаке (1, 2 соответствуют номерам уравнений в тексте).

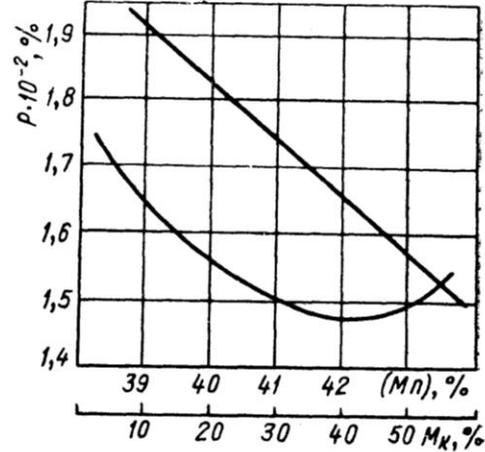


Рис. 2. Взаимосвязь между содержанием фосфора в шлаке P , качеством агломерата $\langle Mn \rangle$ и восстановителя M_k (3, 4 соответствуют номерам уравнений в тексте).

высоких технико-экономических показателей производства необходимо работать на шихте с отношением $C_{тв}/Mn$ не ниже 0,15, при содержании мелочи кокса в пределах 38—40 % и максимально допустимой навеске чугуновой стружки.

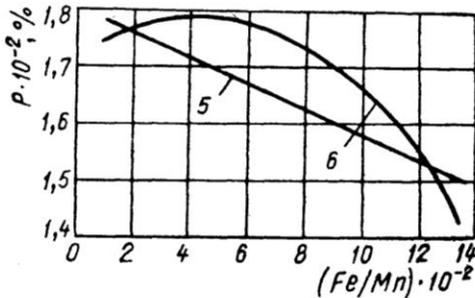


Рис. 3. Взаимосвязь между содержанием фосфора и отношением железа к марганцу в шихте при выплавке малофосфористого шлака (5, 6 соответствуют номерам уравнений в тексте).

Для выбора оптимальной основности была проведена выплавка малофосфористого шлака с использованием агломерата, получаемого из концентратов различных обогатительных фабрик. Основным параметром оптимизации было принято количество товарного шлака ($T_{ш}$). Зависимость этого параметра от основности агломерата описывается уравнением регрессии

$$T_{ш} = 438,35 - 2033,4 BA + 25\,926 BA^2; \quad R = 0,87; \quad F = 32,6, \quad (7)$$

где BA — основность агломерата.

Анализ уравнения (7) на экстремум показал, что для получения максимального выхода товарного шлака необходимо применять агломерат основностью не более 0,28.

УДК 669.187

О. Г. ГАНЦЕРОВСКИЙ, А. Н. ОВЧАРУК, И. П. РОГАЧЕВ,
П. Ф. МИРОНЕНКО, кандидаты техн. наук

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОКРЕМНИСТОГО УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА НА НЗФ

Наращивание выплавки электростали и кислородно-конвертерного производства требует соответствующего повышения качества ферросплавов, в том числе марганцевых. Вместе с тем в последние годы производители марганцевых ферросплавов столкнулись с проблемой обеспечения черной металлургии высококачественными сортами силико- и ферромарганца. Особенно остро встал вопрос выплавки высокоуглеродистого ферромарганца с низким (до 1,0 %) содержанием кремния. Если в 1976 г. выплавка низкокремнистого ферромарганца по Никопольскому заводу ферросплавов составляла 82,5 % от общего объема производства, то в 1983 г в цехе № 1 было получено только 18,4 % такого сплава. В 1984 г. положение удалось несколько исправить за счет вовлечения в производство импортной руды, содержащей всего 6—7 % SiO_2 . С 1985 г. поставки импортной руды на НЗФ не предусматривались и вопрос получения низкокремнистого ферромарганца встал еще более остро.

Выполненные на стадии освоения и совершенствования технологии выплавки ферромарганца на НЗФ исследования позволили установить, что определяющее влияние на содержание кремния в сплаве оказывают качество марганцевого сырья, величина навески восстановителя, основность шлака и мощность печи. Для определения количественного влияния этих факторов на содержание кремния в сплаве с использованием методов математической статистики были обработаны промышленные данные по работе одной из печей НЗФ за 1985 г. В табл. 1 приведены условные обозначения и средние значения исследованных переменных.

Исследования показывают, что снижение мощности печи с 45 до 37 МВт позволяет получать сплав с содержанием кремния $[\text{Si}] =$

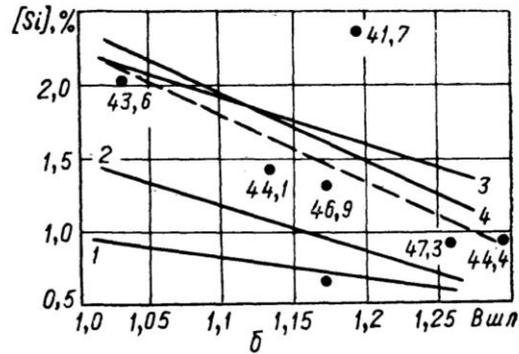
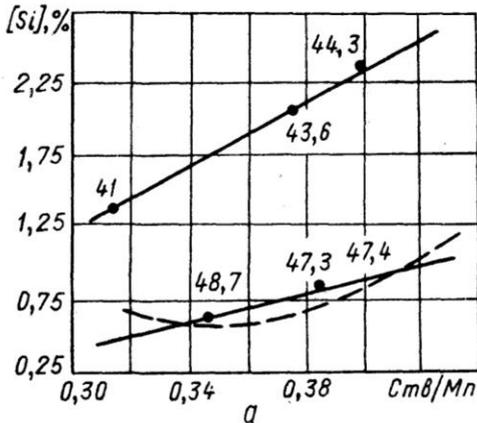
$= -4,51 + 0,14 P_{\phi}$, $R^2 = 37,1$. Вместе с тем работа на пониженной мощности дает возможность повысить извлечение марганца за счет увеличения навески восстановителя в шихте.

Для зависимости $[Si] = f(C_{ТВ})$ получено следующее уравнение регрессии второй степени: $[Si] = 10,17 - 54,1C_{ТВ} + 76,3C_{ТВ}^2$, $R^2 = 37,3$.

Таблица 1

Переменная	Условное обозначение	Среднее значение
Фактическая мощность, МВт	P_{ϕ}	39,6
Основность шлака $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	B	1,17
Содержание кремния в сплаве, %	$[Si]$	1,96
Отношение $C_{ТВ}/Mn$ в шихте	$C_{ТВ}/Mn$	0,412
Содержание фосфора в металле, %	$[P]$	0,466
Содержание Mn в сырье, %	$\langle Mn \rangle$	45,6

Сравнение практических данных с полученной статистической зависимостью (рисунок а) показало хорошую сходимость только в одной части, а именно для условий работы на шихте с содержанием марганца в рудной части 47—49 %. С ухудшением качества сырья



Зависимость содержания кремния в ферромарганце $[Si]$ от навески восстановителя ($C_{ТВ}/Mn$) (а) и от основности шлака (б) по практическим данным (—) и данным статистических исследований (— — —) (цифры у точек указывают на содержание марганца в рудной части шихты).

для получения низкого содержания кремния в сплаве необходимо работать на минимальной навеске восстановителя.

По данным работы печей № 1, 6 на протяжении ряда лет авторами получены уравнения, описывающие зависимость содержания кремния в ферромарганце, от основности шлака (табл. 2). Графический анализ этих зависимостей (рисунок, б) свидетельствует о параллельном (наряду с основностью шлака) влиянии качества

марганцевого сырья на [Si]. Эта тройная зависимость описывается уравнением: $[Si] = -8,2 + 0,51 \langle Mn \rangle + 3,9B - 0,0074 Mn^2 - 1,98B^2$, $R^2 = 20,6$.

О надежности полученных зависимостей говорит также хорошая сходимось расчетных значений содержания кремния от основности и практических данных (пунктирная линия на рисунке, а), полученных на основании обработки информации за короткие промежутки работы печей № 1 и 2 в 1984—1985 гг.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить конкретные количественные зависимости содержания крем-

Таблица 2

Уравнение	Период работы печи, год	№ печи	Содержание марганца в шихте, %
$[Si] = 2,45 - 1,47 B$ (1)	1977	1	48,2
$[Si] = 4,49 - 3,03 B$ (2)	1979—1980	6	46,6—47,5
$[Si] = 7,01 - 4,6 B$ (3)	1981	1	48,3
$[Si] = 5,4 - 3,16 B$ (4)	1984	1	46,3

ния в ферромарганце от наиболее доступных (с точки зрения управления) технологических факторов. Для получения в сплаве кремния до 1 % при содержании марганца в сырье 44—46 % основность шлака должна быть не ниже 1,2, отношение $C_{ТВ}/Mn$ в шихте — в пределах 0,36—0,38, мощность печи — не более 40 МВт.

В ноябре 1985 г. на печи № 2 НЗФ была проведена опытно-промышленная кампания по выплавке ферромарганца с регламентированным содержанием кремния. В соответствии с план-порядком кампании были рекомендованы следующие режимы работы печи: основность шлака $CaO + MgO/SiO_2 = 1,22 - 1,25$; отношение $C_{ТВ}/Mn = 0,38$; мощность печи — 35—40 МВт.

Навеска шихтовых материалов составляла, кг: $AMnV1 = 1350$; кокс — 270—310; известняк — 530—550; окатыши — 80—100. Выплавка осуществлялась на мощности 39—40 МВт при токовой нагрузке 70—90 КА. Было получено 1054,16 т. сплава, содержащего в среднем 0,84 % Si и 0,505 % P. Основность шлака и отношение $C_{ТВ}/Mn$ в шихте были близки к рекомендованным и составляли соответственно 1,26 и 0,386. Извлечение марганца в сплав было на уровне 70 %, удельный расход электроэнергии 4260 кВт · ч/б.т., производительность печи — 226 б.т./сут.

Результаты проведенных опытно-промышленных плавков подтвердили выводы статистических исследований и показали, что при решении вопроса получения ферромарганца с заданным содержанием кремния необходимо строго придерживаться определенных параметров плавки.

М.И. Гасик /д.т.н./, Л.С. Квасова
НМетАУ
УДК 669.187.2.001.5

С.С. Казаков
ОАО "Днепроспецсталь"
А.В. Соценко
АООТ "Днепропетровский
стрелочный завод"

Рентгеноспектральное микрозондовое исследование неметаллических включений в отливках из стали Гадфильда, раскисленной алюминием

С использованием современной аппаратуры и методики физико-химических исследований - рентгеноспектрального микрозондового анализа, исследован химический состав неметаллических включений в отливках из стали 110Г13Л для стрелочных переводов. По данным интенсивности излучения элементов, входящих в состав оксидных и сульфидных включений, рассчитан их химический состав, а при помощи диаграмм фазовых равновесий произведена интерпретация их физико-химической природы. Ил. 2. Табл. 4. Библиогр.: 6 назв.

сталь Гадфильда, раскисление алюминием, отливки сердечников и крестовин, рентгеноспектральный микроанализ, оксидные сульфидные включения, механические свойства стали

Высокомарганцевая углеродистая аустенитная сталь 110Г13Л, используемая для получения отливок стрелочных переводов магистрального железнодорожного транспорта, в соответствии с ГОСТ 7370-86 имеет следующий химический состав (мас. %): 1,00-1,30 % С, 11,50-16,50 % Мп, 0,3-0,9 % Si, < 0,090 % Р и ≤ 0,020 % S.

По действующим нормативным технологическим документам образцы для испытания на механические свойства изготавливаются из технологической пробы - бруска (рис. 1). Образцы для испытаний вырезают из нижней части отливки пробы-бруска; два образца для определения предела прочности, два образца для определения ударной вязкости (КСУ) и четыре из пробы-прилива для микрошлифов. Подготовленные для механических испытаний образцы по своим размерам соответствуют требованиям стандарта ГОСТ 7370-86. Пробы-брусочки подвергаются термической обработке совместно с отливками данной плавки. Их укладывают в нижний ряд, в середину садки. В зависимости от показателей механических свойств отливки сердечников и крестовин относят к одной из трех групп качества (табл. 1).

Сталь 110Г13Л выплавляют в основных электропечах типа ДСН-6. Шихту составляют из лома углеродистой стали. Концентрация углерода по расплавлению 0,4-0,6 %. Окисление фосфора и углерода ведут железной рудой. Окислительный

период заканчивают при получении в стали 0,1 % Р и 0,15 - 0,20 % С при скорости окисления 0,35-0,60 % С/ч. В конце окислительного периода удаляют шлак, чтобы не допустить обратного перехода фосфора из шлака в металл во время легирования стали марганцем. На зеркало металла дают кусковый ферросилиций и ферромарганец из расчета получения в стали 0,6 % Si и 1,5 % Mn. Затем наводят восстановительную смесь основностью 1,6-2,0, состоящую из извести, плавикового шпата, молотого кокса и мелкодробленного ферросилиция. После раскисления металл легируют ферромарганцем ФМн 78. Окончательное раскисление стали проводят чушковым алюминием марок АВ93, АВ87, АВ85 из расчета 0,8-1 кг на 1 т стали. Отливки сердечников и крестовин получают в песчаноглинистых формах. Сердечники и цельнолитые крестовины подвергаются термической обработке по режиму: нагрев до 1000 °С, с последующей изотермической выдержкой в течение 5-6 часов при температуре 1000-1100 °С и с закалкой в воде.

При кажущейся простоте технологии выплавки стали и получения отливок, термически обработанные отливки по показателям механических свойств

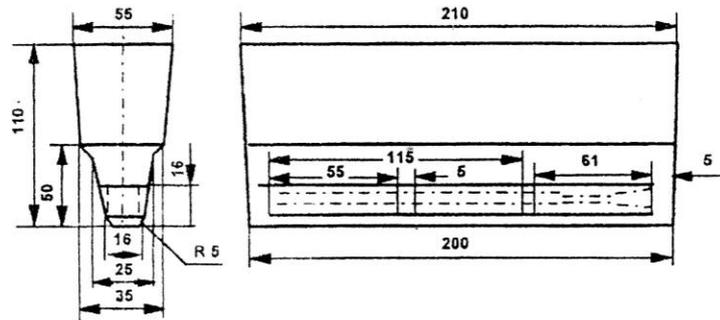


Рис. 1. Пробный брусок для определения механических свойств стали 110Г13Л

не всегда соответствует нормам качества высших групп для сердечников и крестовин. Проведенные обширные системные исследования Ю.А. Шульте, М.И. Гасика [1, 2] позволили выявить в общем влияние различных металлургических факторов на качество отливок из стали 110Г13Л.

Одним из главных металлургических факторов, влияющих на качество отливок, является режим раскисления жидкой стали алюминием с контролем остаточного содержания в отливках алюминия, находящегося в твердом растворе и виде неметаллических включений. Традиционно сталь 110Г13Л раскисляют алюминием, однако, остаточное содержание алюминия в условиях промышленного производства не определяют. Вместе с тем уровень

Таблица 1. Показатели механических свойств отливок термически обработанных сердечников и цельнолитых крестовин ГОСТ 7370-86

Группа отливок	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	Ψ , %	δ , %	КСУ, кгс/см ²
I	>90,1	>36	>27,1	>30,1	>25,1
II	80,1-90	>36	22,1-27	25,1-30	20,1-25
III	70-80	>36	16-25	16-25	17-20

содержания алюминия в стали перед разливкой может определять количество и минеральный вид оксидных, оксисульфидных и сульфидных включений, характер их распределения в структуре литого металла и, в конечном счете, качество металла [1-3].

Анализ обширных литературных данных по вопросу исследования природы включений в отливках из стали Гадфильда свидетельствует, что большинство исследователей для изучения включений использовали металлографический метод, при помощи которого производили подсчет количества включений и оценивали качественно их минералогическую разновидность (корунд, шпинель, силикаты, сульфиды, нитриды и др.) При применении микроанализатора типа "Сатека" ограничивались в основном исследованием единичных включений, что, как показано нами ниже, недостаточно для обобщенных выводов. При электролитическом способе выделения включений из стали не исключаются потери части включений, а определение валового химического состава их и рентгеноструктурный анализ не дают полной информации, позволяющей характеризовать индивидуальную особенность расположения включений в микроструктуре отливки.

В настоящей работе обобщены результаты выполненных обширных исследований химического состава неметаллических включений, избыточных фаз выделений всех видов, обнаруживаемых в полях оптического микроскопа и растрового рентгено-спектрального микроанализатора. В прежних наших исследованиях проанализированы термодинамические предпосылки процессов формирования включений (предпочтительно группы шпинели) при кристаллизации высокомарганцевых расплавов с остаточной влиянием суммарного содержания алюминия на фазовый (минеральный) вид включений. Показано, что основным видом кислородных включений при кристаллизации расплава системы Mn (11,5-16,5 %) - Fe-Al (0,016-0,075 %) является соединение (Fe, Mn)·Al₂O₃ типа галаксита. Вместе с тем, металл промышленной выплавки содержит наряду с марганцем - С, Si, P, S, примеси цветных металлов, а также Al, которые, безусловно, оказывают влияние на состав неметаллических включений, их расположение, характер распределения в микроструктуре отливки, химический состав стали.

Объектом исследований были образцы от пяти плавов стали 110Г13Л промышленной выплавки в дуговых печах основным процессом на свежей шихте (табл. 2).

Шлифы стали 110Г13Л изготавливали из образцов после испытаний металла на механические свойства. Как следует из табл. 2, металл отливок по всем показателям механических свойств соответствовал требованиям норм, приведенных в табл. 1.

Методика определения химического состава включений на приборе "РЭММА-101А" заключалась в следующем. Шлифы с тщательно отполированной поверхностью (без травления) помещали в обойму камеры микронзонда. Затем последовательно в полях зрения определяли группы однотипных включений. По программе рассчитывали концентрацию "металлических" элементов в составе включений (шпинелидных, оксисульфидных или сульфидных). Для повышения достоверности результатов информацию о химических составах "металлической" части включений получали от 20 до 30 включений на шлифах от каждой плавки. Количество включений, их фазовый состав, характер распределения были различными. По данным содержания "металлических" элементов в составе включений, рассчитывали химический состав каждого включения. При расчете химического состава включений (оксидного, сульфидного) исходили из того, что тот или иной элемент должен присутствовать в виде Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO или MnS, CaO, TiO₂, Cr₂O₃ (табл. 3). Кроме указанных в табл. 3 элементов, при сканировании в каждом включении проверялось содержание Ti и Ca. Исследованию было подвергнуто всего 115 включений, в том числе в плавках с содержанием 0,016 % Al-15; 0,022 % Al-30; 0,030 % Al-20; 0,053 % Al-30 и 0,075 % Al-20.

При анализе данных табл. 4 и всего массива экспериментальных данных, следует учитывать относительную точность спектрального метода анализа концентрации Al в стали, который как отмечалось выше, дает суммарное содержание Al в стали. Кажется логичным, что с увеличением концентрации Al увеличивается максимальная концентрация глинозема во включениях. Анализ данных по 115 включениям показал, что содержание Mn во включениях тем выше, чем больше в них серы. Малые концентрации Mn во включениях не сульфидного типа объясняется, по-видимому, низкой активностью марганца, обусловленной высокой концентрацией углерода в стали Гадфильда. Наиболее общий вывод сводится к тому, что при суммарном содержании алюминия в стали в пределах от 0,016 % до 0,075 % химсоставы всех включений можно привести к системе Al₂O₃ - Fe₂O₃(FeO) - MnO. Причем, концентрация каждого из входящих в эту систему компонентов в составе включений изменяется в широких пределах, что, по-видимому,

Таблица 2. Химический состав и механические свойства стали 110Г13Л промышленной выплавки

Номер плавки	Массовая доля элемента, %						Механические свойства образцов				
	C	Mn	Si	P	S	Al	σ_s , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	Ψ , %	δ , %	KCU, кгс/см ²
1-25	1,12	12,70	0,42	0,07	0,013	0,016	74,5	44,7	28	33	24,9
1-15	1,16	13,7	0,56	0,063	0,011	0,022	93,7	56,2	34	50	26,3
1-15	1,18	13,6	0,54	0,075	0,011	0,030	83,2	49,9	28,4	36,3	26
1-20	1,13	14,80	0,74	0,063	0,012	0,053	92,9	55,7	34	50	27,4
1-20	1,16	14,20	0,62	0,074	0,012	0,075	70,6	42,4	19,4	20	25

Таблица 3. Химический состав “металлической” части элементов включений в стали 110Г13Л раскисленной алюминием [Al]=0,022 % (всего исследовано 30 включений)

Файл	Массовая доля элемента, %						Химический состав оксидных и сульфидных включений, %						
	Al	Mn	Si	Fe	Cr	S	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnS	Σ
165-14	54,2	28,2	4,7	12,9	0	0	61,88	22,01	6,08	10,03	0	0	100
165-18	34,8	22,2	0	43,0	0	0	41,3	18,28	0	37,42	0	0	100
165-2	26,9	12,7	0	57,4	0	0	34,80	11,67	0	52,93	0,60	0	100
165-7	12,2	9,6	0	68,4	0	0	16,9	10,86	0	72,24	0	0	100
165-1	7,8	50,8	4,7	34,1	0,4	0,4	7,4	34,07	5,22	50,97	1,89	0,45	100
165-6	6,9	66,5	12,8	11,9	-	1,8	7,5	49,27	15,71	25,16	0	2,36	100
165-13	4,4	18,3	0	0	0	2,1	18,44	41,96	0	30,51	0	9,09	100

Таблица 4. Максимальные значения содержания элементов в “металлической” части включений в стали 110Г13Л с различным содержанием Al

Наименование элемента	Содержание Al в стали, %				
	0,016	0,022	0,030	0,053	0,075
Al	48,2	54,2	39,8	26,0	71,9
Mn	73,0	75,0	78,7	67,2	62,1
Si	15,9	61,4	93,1	88,1	9,5
Ca	1,9	0,6	0,6	0,9	0,8
Ti	4,7	0,0	2,3	18,1	5,3
S	12,4	1,9	24,9	13,5	17,0

обусловлено общими положениями формирования включений при кристаллизации жидкой стали, хотя детально этот механизм продолжает оставаться дискуссионным. Известно, что при кристаллизации металла одной и той же плавки стали ШХ15, раскисленной алюминием, обнаруживаются также различные по содержанию и минералогическому виду включения (глобулы, шпинели, силикаты, сульфиды). Как известно, тип и количество включений в стали типа ШХ15 строго регламентируется (в баллах) соответствующим стандартом.

Решение проблемных вопросов механизма образования включений многих видов при кристаллизации отливок из стали 110Г13Л представляет самостоятельную сложную задачу. Оксиды железа (Fe₂O₃, FeO) в системе Al₂O₃ - Fe₂O₃ (FeO) - MnO-это твердые растворы шпинельного типа MnO·(Al_xFe_{2-x})O₃. В системе Al₂O₃ - Fe₂O₃ - FeO образуются соединения Fe₂O₃·Al₂O₃ (бинарная система Al₂O₃ - Fe₂O₃). На рис.2 приведено изобарическое сечение системы Al₂O₃ - Fe₂O₃ - FeO, построенной в работе [4] по изотермам и фазовым границам в твердом состоянии.

В треугольнике АВХ при 1380 °С сосуществуют фазы: полутороакись, богатая Fe₂O₃, Fe₂O₃·Al₂O₃ и шпинель, состава X, а в треугольнике CDY при 1410 °С - полутороакись, богатая Fe₂O₃, Fe₂O₃·Al₂O₃ и шпинель, но состава Y. По А.С. Бережному [5] соединение Fe₂O₃·Al₂O₃ относится к группе прямых нормальных шпинелей, а FeO·Fe₂O₃ (магнетит) - к инвертированным. Причем твердые растворы в системе FeAl₂O₄ и Fe₃O₄ при содержании в них до 5 мол % Fe₃O₄ сохраняют структуру нормальной шпинели, а свыше 15 мол % Fe₃O₄ - инвертированных. Атомы алюминия находятся преимущественно в октаэдрических позициях, так что твердые растворы могут быть представлены формулой

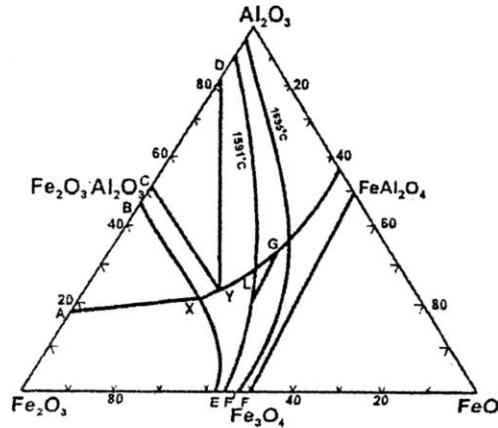
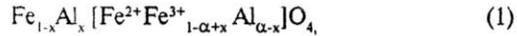


Рис. 2. Изобарическое сечение системы Al₂O₃ - Fe₂O₃ - FeO [4]: сложные линии- границы сосуществования равновесных фаз

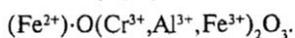


где: $0 \leq \alpha \leq 1$; $x \leq 0,1 \leq \alpha$.

Известны также твердые растворы шпинельного типа в системе Al₂O₃ - Fe₂O₃ - MnO, образующиеся при взаимодействии MnAl₂O₃ (галаксита) с MnFe₂O₄. По мере увеличения в составе твердого раствора MnAl_{0,25}Fe_{1,25}O₄ содержания MnAl₂O₄ параметр кубической решетки твердого раствора снижается от 0,852 нм (MnFe₂O₄) до 0,823 нм [6]. Марганец во включениях сложного состава связывается также в сульфидные фазы. Из 15 сканированных включений в шлифе образца с 0,016 % Al в 9 из них обнаружено содержание серы от 0,4 % до 4,3 %. Наибольшая концентрация серы 12,4 % наблюдалась во включениях с концентрацией “металлической” части элементов (мас. %) 24,1 % Mn, 60,4 % Fe, 3,1 % Al и 12,4 % S (файл 125,7; [Al] = 0,016 %). Если предположить, что это включение двухфазное - шпинелид и сульфид, то практически весь марганец 21,31 % связан с серой.

Кремнезем обнаружен в составе 8 включений из 15. Причем наибольшее его содержание 12,0 % было во включениях (в % от металлической части элементов): 27 % Al; 44,4 % Fe; 19,8 % Mn; 12 % Si; 0,4 % Ca и 8,3 % S (файл 125-13, [Al] = 0,016 %). Выявлены также многокомпонентные включения, в которых определяли содержание практически всех элементов (в мас %): 12 % Al, 45,3 % Fe, 3,0 % Mn, 0,0 % Si, 1,9 % Ca, 4,7 % Ti, 37,7 % Cr, 0,4 % S (файл 125-3, [Al] = 0,016 %). Оксид хрома Cr₂O₃

образует с Al_2O_3 непрерывный ряд растворов, а в совокупности с $Fe_2O_3(FeO)$ - твердые кубические растворы - хромшпинелиды, состав которых можно представить формулой



Титан в составе включений, по-видимому, содержится в хромшпинелиде. Известна Ti-содержащая серия природных шпинелей. Ульвошпинель кристаллизуется также в кубической системе ($a = 0,853$ нм). В этой шпинели ионы Fe^{3+} занимают в кристаллической решетке тетраэдрические позиции, а Fe^{2+} и Ti^{4+} октаэдрические.

Выводы

Рентгеноспектральным микрондвовым анализом изучены химический состав неметаллических включений в отливках стали Гадфильда для стрелочных переводов магистрального железнодорожного транспорта. Установлено, что в процессе кристаллизации металла отливок, раскисленного в ковше алюминием при выпуске стали из дуговой печи, неметаллические включения богатые Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO . Проанализированы процессы формирования включений, исходя из диаграммы фазового состояния системы $Al_2O_3 - Fe_2O_3(FeO) - MnO$. Как правило, в этой системе образуются непрерывные твердые растворы с широкой областью гомогенности и кубической кристаллической решеткой. Наибольшее содержание

Al_2O_3 в составе включения ($85,30\% Al_2O_3$, $2,77\% Fe_2O_3$, $10,9\% MnO$, $1,05\% Cr_2O_3$) найдено в образце стали с суммарным содержанием $0,075\% Al$;

В жидкой стали, раскисленной алюминием, SiO_2 в составе включений практически отсутствует. Как исключение выявлены включения, в которых содержание SiO_2 достигает $10-20\%$. Из общего количества сканированных на химический состав 115 включений в 41 включении содержалась сера (в пределах $0,3-0,4\%$). Единичные включения имели в составе до $20-24\% S$ при высоком содержании в них марганца.

Библиографический список

- [1] Шульте Ю.А. Хладостойкие стали. М.: Металлургия, 1970. 224 с.
- [2] Гасик М.И., Петров Ю.Н., Семенов И.А. и др. Металлургия высокомарганцевой стали. Киев.: Техніка, 1990. 136 с.
- [3] Кейз С.Л., Ван Горн К.Р. Алюминий в чугуне и стали. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1959. 491 с.
- [4] Willshee Y.C., White Y. Trans. British Ceram. Soc. 1968, v. 67, № 227 (см. также "Минерологический справочник диаграмм и фазовых равновесий. Выпуск 1. М.: Наука, 1974. 513 с.)
- [5] Березной А.С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев.: Наукова думка, 1970. 542 с.
- [6] Такенов Т.Д., Балакирев В.Ф., Чуфаров В.И. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т.1. №4. С.588.

© М.И. Гасик, Л.С. Квасова, С.С. Казаков, А.В. Соценко, 2000 г.

Получено 02.02.00

В.М. Сойфер /д.т.н./

АО "НТЦ "Стандартэлектро-С", г. Москва

УДК 621.365.2

Оценка безопасности индукционных плавильных печей

Рассмотрены вопросы сертификации промышленных индукционных плавильных печей, в т.ч. серийного производства на ряде предприятий России и за рубежом. Обсуждены преимущества печей средней частоты (от 125 до 500 Гц) по сравнению с печами промышленной частоты (50 Гц) по ряду технологических и эксплуатационных параметров. Рассмотрены некоторые передовые конструктивные решения технологические особенности оборудования фирм АВВ (Германия) и "Eges" (Турция), в т.ч. опыт последней по сертификации индукционных печей (перевод с промышленной частоты на среднюю). Затронуты вопросы изготовления футеровки промышленных индукционных печей.

Лит.: 1. Библиогр.: 4 назв.

Сертификация электротехнических изделий, плавка стали в электропечах, индукционные печи, частота тока, мощность, футеровка, качество металла, безопасность эксплуатации

АО "НТЦ "Стандартэлектро-С" является Органом сертификации электротехнических изделий и машиностроения, в том числе и индукционных плавильных печей [1, 2]. Оценка безопасности этих печей проводится путем сертификации их на соответствие требованиям безопасности действующих в России государственных стандартов.

В последние годы нами проведена сертификация индукционных плавильных печей, в том числе сертификация серийного производства печей средней

частоты на фирмах «РЭЛТЭК» (Россия, Екатеринбург), «АВВ» (Германия), «Eges» (Турция).

Сертификация проводилась на соответствие требованиям ГОСТ 12.2.007.9-93 (МЭК 519-1-84) «Безопасность электротермического оборудования. Часть 1. Общие требования», ГОСТ Р 50014.3-92 (МЭК 519-3-88) «Безопасность электротермического оборудования. Часть 3. Частные требования к электротермическим устройствам индукционного и прямого нагрева сопротивлением и индукционным электропечами» и ГОСТ 12.2.046.0-90 «Оборудование технологическое для литейного производства. Требования безопасности».

Обязательным условием сертификации являлись испытания печей:

- на электробезопасность в соответствии с требованиями ГОСТ 27487-87 «Электрооборудование производственных машин. Общие технические требования и методы испытаний» (испытание изоляции - сопротивление изоляции должно быть не менее 1 МОм; проверка электрической прочности изоляции - изоляция должна выдерживать 1500 В в течение одной минуты; проверка непрерывности цепи защиты - сопротивление заземления должно быть не более 0,1 Ом);

- на герметичность водоохлаждаемого индуктора под давлением, в 1,5 раза превышающим рабочее;
- на расход и нагрев воды в индукторе;
- на напряженность электромагнитных полей;
- на уровень шума (эквивалентный уровень звука) в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.003-83 «Шум. Общие требования безопасности» (не более 80 дБА для производственных помещений).

Следует отметить, что по отдельным показателям требования российских стандартов значительно жестче требований, установленных европейскими нормами. Так, например, по европейским нормам проверка прочности изоляции осуществляется при напряжении 1000 В в течение одной секунды, а значение эквивалентного уровня звука для производственного оборудования не должно превышать 85 дБА.

В случае, если уровень шума печей превышает 80 дБА, в руководстве по их эксплуатации даются соответствующие указания о необходимости применения индивидуальных средств защиты. Кроме того, рекомендуется устанавливать оборудование, являющееся источником шума (в основном, это насосы системы водоохлаждения), в отдельном помещении или на достаточно удаленном от рабочей площадки месте.

В связи с тем, что для интервала рабочих частот 125-2500 Гц, в которых работают индукционные печи средней частоты, отсутствуют нормы на напряженность электромагнитных полей, проводилось сравнение уровня напряженности магнитной и электрической составляющих электромагнитных полей печей средней частоты с нормами, установленными для печей промышленной частоты, СН №3206-85 «Предельно допустимые уровни магнитных полей частотой 50 Гц» и ГОСТ 12.1.002-84 «Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах»: 1400 А/м и 5 кВ/м в течение 8 часов. Напряженность электромагнитных полей сертифицированных печей значительно ниже этих норм. Например, печи завода «РЭЛТЭК», как показали замеры, имеют напряженность магнитной составляющей 40 А/м и электрической < 0,5 кВ/м.

В процессе сертификации оцениваются также такие показатели безопасности как механическая устойчивость печей, наличие ограждений, сигнализации, наличие защиты от токов перегрузки и коротких замыканий, обеспечение пожаро-взрывобезопасности, контроль состояния футеровки, наличие указаний в руководстве по эксплуатации о проведении всех манипуляций с металлом и шлаком только при отключенной печи и т.д. При сертификации серийного производства, как правило, проводится анализ состояния производства с целью оценки возможности изготовителя обеспечивать выпуск продукции со стабильными характеристиками. В процессе сертификации обязательным требованием со стороны Органа по сертификации является представление изготовителем инструкции по эксплуатации на русском языке.

На всех предприятиях, где проведены работы по сертификации серийного производства индукционных печей, в том числе на отечественном предприятии «РЭЛТЭК» (Екатеринбург), получены положительные результаты сертификации.

Нами проведена также сертификация отдельных единиц индукционных плавильных печей: печи фирмы «С.Е.І.А. S.p.A.» (Дания), установленной на заводе «Бронницкий ювелир», г. Бронницы Московской области; печей фирмы «ASEG GALLONI S.p.A.» (Италия), установленных на ООО «Ювелита», г. Москва; индукционной печи ИСТ-04 производства завода ДАГЗЭТО, г. Избербаш, Дагестан, поставленной ООО «Электросплав», г. Орехово-Зуево Московской области; высокочастотной плавильной установки фирмы «Linn High Therm GmbH» (Германия), поставленной на Приокский завод цветных металлов (золота и серебра), г. Касимов Рязанской области. Результаты положительные.

Сертификация печей, поставляемых как единичные изделия по контрактам, проводится, как правило, на основании анализа представляемых документов, и в этом случае проводится последующая оценка безопасной эксплуатации печей у потребителей. В процессе сертификации оценивается достаточность информации по мерам безопасности в эксплуатационной документации. При оценке работы печей у потребителей нами рассматривается весь комплекс вопросов безопасной эксплуатации оборудования: условия труда и техники безопасности; наличие указаний о мерах безопасности в технологической документации; вопросов экологии и загрязнения воздуха рабочей зоны; наличие у потребителя инструкции по эксплуатации и чертежей оборудования и т.д.

Наш опыт работы, в том числе и работы по сертификации, позволяет сделать выводы о некоторых общих особенностях индукционных плавильных печей:

1. Печи средней частоты (от 125 до 2500 Гц) по сравнению с печами промышленной частоты (50 Гц) имеют больший термический коэффициент полезного действия (в связи со стабильно большей мощностью при равной емкости), работают в загрузочном режиме (без «болота»), более маневренны в смысле сменности работы и смены сплавов, не требуют сушки шихты (что необходимо в печах промышленной частоты, работающих с «болотом»); весьма существенно также и то, что печи средней частоты создают значительно (на порядки) меньшую напряженность электромагнитных полей. По этим причинам, с нашей точки зрения, печи средней частоты предпочтительнее по сравнению с печами промышленной частоты как для плавки стали, так и для плавки чугуна, цветных сплавов и драгоценных металлов.

2. В печах средней частоты уровень частот еще таков (менее 1000 МГц), что радиопомехи не создаются.

3. Все сертифицированные нами индукционные печи, как и все современные индукционные печи

средней частоты, выпускаются только с тиристорными преобразователями.

Отметим некоторые особенности сертифицированного оборудования фирмы АВВ, которые, на наш взгляд, могут представить интерес для потребителя:

1. Заливочные установки фирмы АВВ обеспечивают поддержание расплавленного металла с постоянной температурой и постоянным химическим составом, отсутствие шлаковых включений при заливке, позволяют вводить модификаторы, точно дозировать заливаемый металл. Здесь имеются одноковшовые или двухковшовые системы опрокидывающиеся ковшки или ковшки с пробками). Заливочные индукционные системы фирмы АВВ хорошо зарекомендовали себя для заливки в формы из высокопрочного чугуна. Режим заливки автоматизирован.

2. Следует отметить высокий технический уровень производства индукционных печей на фирме АВВ, где можно отметить следующие его особенности, оригинальные технологические решения:

- механизированное вращающееся устройство собственной разработки для намотки катушки индуктора из полый медной трубы прямоугольного сечения;

Наименование фирмы в Турции, где проведена модернизация	Емкость печи, т	Мощность печи, кВт		Частота, Гц		Производительность печи, т/час	
		До модернизации	После модернизации	До модернизации	После модернизации	До модернизации	После модернизации
"Ferro Dokum"	2	1250	1750	50	250	1,8	3,5
"Ar Dokum"	3	2000	3000	50	250	3,5	6,0
"Demisas"	1,6	400	800	50	200	0,5	1,5

- изготовление магнитопровода из полого алюминиевого профиля;
- нанесение противопожарной защиты на стланги водяного охлаждения;
- установка на цилиндр гидросистемы экрана, защищающего от попадания жидкого металла;
- автоматическая линия резки полосы для магнитопроводов с программным управлением (фирмы Schwabe);
- термообработка неизолированного индуктора;
- нанесение изоляции индуктора распылением в камере;
- очистка индуктора после термообработки с помощью пылевидной смеси, состоящей из 80 % корунда и 20 % кварцевого стекла.

Печи фирмы АВВ средней частоты (емкость по чугуну от 0,25 до 20 т) могут поставляться совместно с процессором плавления (автоматическое поддержание температурного режима с выдачей информации), устройством для выдавливания футеровки, устройством для удаления шлака, вибраторами для заливки футеровки, устройством контроля состояния футеровки.

Представляют интерес также некоторые особенности сертифицированного оборудования фирмы «Eges», Турция (емкость печей по чугуну от 1 до 6 т):

1. Индукционные печи фирмы «Eges» отличаются оригинальной конструкцией индуктора, монолитно усиленного в огнеупорный бетон на глиноземной

основе. Испытания герметичности индуктора проводятся при давлении 30-35 атм, то есть в 5-6 раз выше рабочего давления (при норме - 1,5 ед. рабочего давления).

2. Кроме того, применяются преобразователи с контуром параллельного резонанса; автоматической системой обеспечивается постоянная мощность; печи оснащены пультом дистанционного компьютерного управления преобразователем и гидросистемой; выпрямители полностью управляются тиристорами; батарея конденсаторов преобразователей более 600 кВт устанавливается под платформу рядом с печью; печи оснащены электронным индикатором утечки тока; применяется модульная конструкция электронного блока; обеспечивается постоянный контроль температуры и расхода воды в системе охлаждения.

3. Фирма «Eges» осуществляет перевод действующих печей промышленной частоты на среднюю частоту с одновременным повышением мощности и производительности печей, сокращается расход электроэнергии.

Приведем некоторые результаты модернизации индукционных печей (перевод с промышленной частоты на среднюю), проведенной фирмой «Eges» (таблица):

Сертифицированные индукционные печи средней и высокой частоты завода «РЭЛТЭК», Екатеринбург (емкость по меди от 0,5 кг до 2,5 т) разработаны в содружестве с различными российскими научными организациями. Так, например, футеровка печей разработана совместно с Восточным институтом огнеупоров и Первоуральским динасовым заводом; система управления - с научной фирмой «УПИ-Резонанс»; бесконтактный измеритель температуры металла - с кафедрой радиофизики «УГТУ-УПИ».

При проведении сертификации индукционных сталеплавильных печей нами даются рекомендации предприятиям (по нашим разработкам) по наиболее безопасным технологическим процессам выплавки стали и футеровки печей. В частности, нами разработан и внедрен новый технологический процесс выплавки стали в индукционных печах, основной особенностью которого является повышенное содержание кремния в шихте (15-20 % кремний-содержащих отходов электротехнических сталей) и отсутствие периода окисления углерода [1, 3]. Это приводит к пониженным (по сравнению с обычной технологией) концентрации и активности кислорода в течение всей плавки и в готовом металле благодаря высокой раскислительной способности кремния при низких температурах сталеплавильных процессов. При такой технологии практически отсутствует

воздействие окислительных процессов на футеровку. При этом повышается уровень механических свойств стали, достигается стабильное получение остаточного алюминия и сульфидных включений Ш типа. Исследования также показали, что оптимальная присадка алюминия для конечного раскисления должна быть увязана с газотворной способностью форм, нами определены рациональные количества присадок Al для литья в формы из быстротвердеющих жидкостекольных смесей и в оболочковые формы.

Вопрос стойкости футеровки осложняется с ростом емкости печи, так как толщина футеровки растет непропорционально емкости печи. Например, в индукционной печи емкостью 100 кг толщина футеровки составляет 60 мм, а в печи емкостью 6 т - 120 мм.

Анализ показал, что в мире накоплен большой положительный опыт футеровки индукционных сталеплавильных печей емкостью до 60 т кислыми массами на основе шведского кварцита и чешского кристаллического кварцита с добавками борной кислоты или борного ангидрида, цирконовыми и высокоглиноземистыми массами [3, 4].

В странах СНГ и Прибалтики также накоплен определенный опыт футеровки индукционных печей на основе Первоуральского и Овручского кварцитов, кварцевого песка Аникшайского карьера Литвы, а также плавленого магнезита, электрокорунда и дистен-силлиманита (для синтетического чугуна). Многолетний положительный опыт футеровки 1,5-тонных индукционных сталеплавильных печей накоплен на Ленинградском электромашиностроительном заводе - стойкость футеровки 400 плавов с подбивкой через 40 плавов. Изучение этого вопроса показало, что высокой стойкости кислой футеровки индукционных печей способствует прежде всего четыре фактора:

- первоначальная максимально возможная толщина футеровки;
- снятие ошлакованного слоя футеровки перед ее подбивкой;
- набивка футеровки штырем с острым наконечником;
- добавка мелкой фракции кварцевого песка в кварцитовую массу.

Что касается добавления в кварцитовую массу мелкого песка, то нами проведено исследование на основе Овручского кварцита и Староверовского кварцевого песка с величиной основной фракции 0,2 мм, которое показало, что оптимальной является добавка мелкой фракции (то есть среднезернистого песка) в количестве 15-20 % при 1,5 % борной кислоты (сверх 100 % массы). Этим достигается максимальная плотность огнеупорной массы.

Проводимые работы по сертификации индукционных плавильных печей и совершенствованию технологии плавки стали в них способствуют повышению безопасности печей.

Библиографический список

- [1] *Сойфер В.М.* Перспективы применения сталеплавильных индукционных печей в сталелитейном производстве. Тез. докл. II Респ. науч.-техн. конф. "Пути рационального использования легирующих элементов и улучшение качества металла при электроплавке стали". Днепропетровск, 22-23 ноября 1983. С. 112-114.
- [2] *Чуйко Н.М., Чуйко А.Н.* Теория и технология электроплавки стали. Киев-Донецк: Головное изд-во, 1983. 248 с.
- [3] *Сойфер В.М.* Выплавка стали в кислых электропечах. М.: Металлургия, 1987. 120 с.
- [4] *Сасса В.С.* Футеровка индукционных электропечей. М.: Металлургия, 1986. 328 с.

© В.М. Сойфер, 2000 г.

Non-oxide Ceramics with Nanocrystalline Layers Made by Chemical Liquid Deposition

M.M. Gasik, P.N. Ostriuk and E.B. Popov

Chemical liquid deposition (CLD) has been used to modify the surface of non-oxide ceramic powders (silicon nitride, silicon carbide) by means of controlled precipitation of inorganic additives and subsequent heat treatment. The processes which occur during the decomposition of the deposited layers (2–10 nm thickness) are discussed from the results of thermal analysis. The extent of nanolayer formation is considered to depend on the details of processing methods, the ceramic powder particle size distribution, the relative densities of the ceramic and of the deposited material, and the mass concentration of the latter relative to the base powder. The preliminary results indicate that CLD can provide unconventional ways of surface modification of ceramic powders and hence of their processing properties.

© 1993 The Institute of Materials. Professor Ostriuk and Dr Popov are in the Dnepropetrovsk Metallurgical Institute, Gagarin Avenue 4, 320635 Dnepropetrovsk, Ukraine. Dr Gasik is in the Helsinki University of Technology, Vuorimiehentie 2, SF-02150 Espoo, Finland. Manuscript received 16 May 1992; in final form 29 April 1993.

INTRODUCTION

Modern production of engineering and functional ceramics uses various methods to achieve an improved level of properties. Recent developments in nanotechnology¹ are leading to such developments as functional layered nanocomposites, nanowhisker-reinforced ceramics,² microelectronic ceramics, etc. There are several methods of preparation which may be followed which have their respective benefits and disadvantages but one of the most promising ways is believed to be chemical treatment involving sol-gel and solution synthesis techniques,³ chemical mixing,² and controlled hydrolysis.^{4,5} For Si₃N₄ powders, Bergström and Pugh⁶ reported that processing problems in such methods and the mechanical behaviour of the products can be correlated with the surface chemistry of the as received powders. Furthermore, operations such as washing and ageing may result in considerable surface chemistry changes so that relevant information may be lost. In addition, a self-strengthening phenomenon in binder-free silicon nitride, discovered by the authors earlier,^{7,8} requires more understanding if it is to be used for improvement of ceramics properties. In this there are three main aspects to take into account: (a) the surface structure and chemistry of silicon nitride particles, and their change during processing; (b) the mechanisms and chemistry of additives deposition (precipitation); and (c) the post-deposition treatment which is believed to be responsible for the final properties of ceramics.

THE CHEMICAL LIQUID DEPOSITION PROCESS

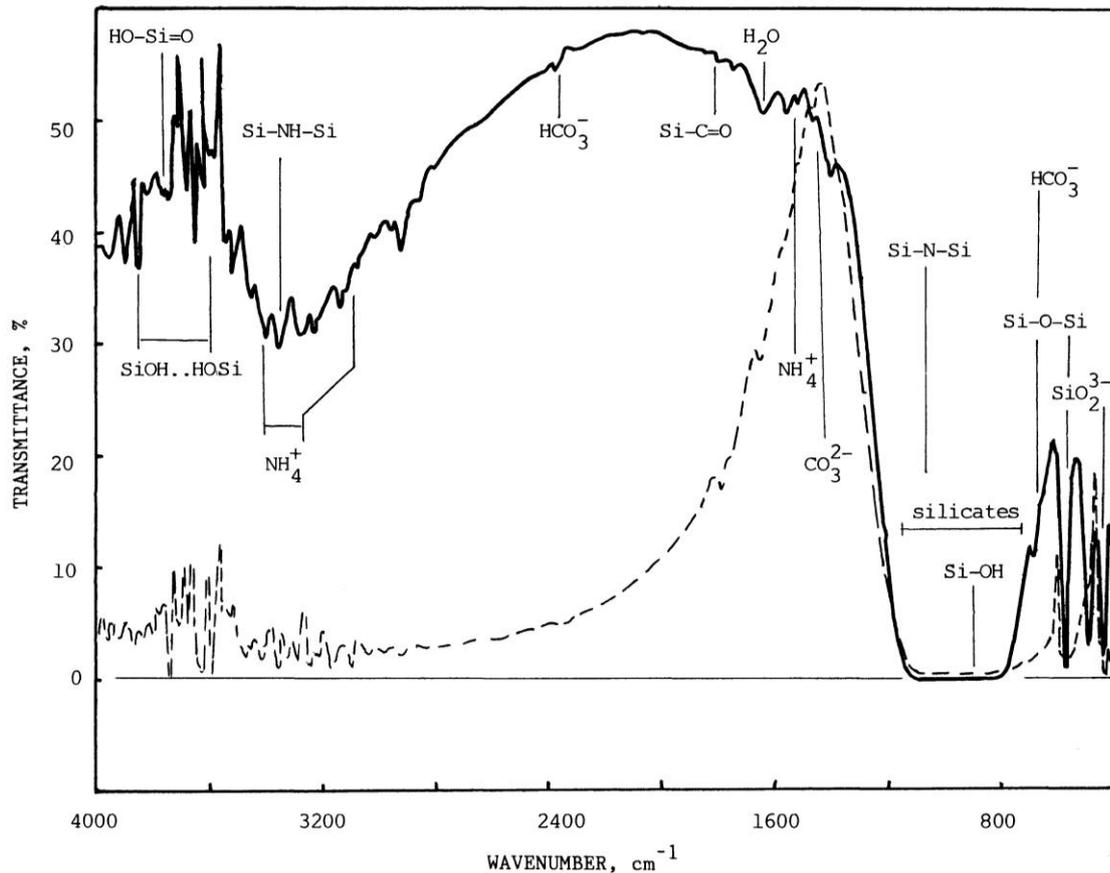
A chemical mixing process² has been successfully applied for the *in situ* preparation of nanometric SiC whiskers

deposited on the surface of submicrometre Si₃N₄ particles. This process involves the simultaneous deposition of silicon and carbon from sols together with catalysts (CoCl₂, NaCl), followed by drying and firing up to 1600°C to form SiC whiskers about 20–100 nm in length and 10–20 nm in diameter. In another example, the formation of 3-D networks of 100–300 nm particles of Al(OH)₃ was shown to be possible by means of a homogeneous precipitation method from salt water and/or organic solutions.⁵ These methods are also considered to be potentially useful for the surface modification of particles, to improve the adhesion between matrix powder and additives. In this context the present study was carried out to develop the chemical liquid deposition (CLD) method, which involves surface treatment (e.g. washing) together with surface modification by the precipitation of additives, and subsequent heat treatment. Several substances (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃) were studied with different CLD additions of Al₂O₃ and MgO powders formed *in situ*. The results reported in this paper mainly relate to silicon nitride mixes with alumina and magnesia because this case appeared to be particularly interesting and to involve various interactions at the interface.

SURFACE CHARACTERISATION OF SILICON NITRIDE POWDERS

The surface characterisation of silicon nitride powders has been investigated using different techniques,^{6,8,9} but the results are rather difficult to compare. The surface chemistry depends not only on the method of production but also on the subsequent treatment, e.g. washing or leaching. Kawamoto *et al.*⁹ studied the washing (over 405 h) of silicon nitride made both by precipitation of Si(NH)₂ and by carbothermal reduction of silica in a nitrogen environment. Different desorption patterns were found during temperature programmed gas desorption (TSD) up to 627°C. After washing, the H₂O, NH₃, H₂, and CO₂ peaks disappeared for both the powders, although no significant changes were found by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction. According to this study,⁹ washing is believed to remove adsorbed water and ammonia and leave an amorphous SiO₂ layer on the surface, but these macroscopic changes are very small and hard to detect. In contrast, Bergström and Pugh⁶ reported that the surface layer composition was very similar for powders made by nitridation of silicon (either with or without HF + HCl leaching) and silicon diimide precipitation. The only difference found was in the relative concentration N/Si which was reported to be about 1.39 (nitridation + leaching), 1.21 (diimide method), and 1.16 (nitridation without leaching). Therefore, it may be concluded that non-leached powder has either a lower (in comparison with the stoichiometric 1.33) N/Si ratio or –NH_x species increasing the N^{-1s} binding energy. These powders were stated to have a rather large amount of soluble SiO₂ and ammonia. This research also showed the possibility of amino group formation on the surface by simple hydrolysis.

Our study, carried out in the Manchester Materials Science Centre,⁸ shows that the cohesion of binder-free silicon nitride powders is directly determined by the surface



1 Transmittance (%) of FTIR spectra v. wavenumber (cm^{-1}) of β -silicon nitride made by plasma chemical synthesis (solid line) and self-propagating high temperature synthesis (broken line)

condition of the powder. The FTIR spectra (Figure 1) obtained from Si_3N_4 made by self-propagating high temperature synthesis (broken line) and plasma synthesis (solid line) are quite different. The average particle size for these samples was $1.7 \mu\text{m}$ and 560 nm , respectively. Instead of a wide waveband in the $800\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ region (silicates, Si-OH, and Si-N-Si bonds), for 'fine' powder the respective patterns corresponded to ammonia, carbonate, hydroxide, carbonate ions, and O=Si-OH, Si-C=O, Si-NH-Si bonds, as well as hydrogen bonds Si-OH...HO-Si. Independent research Stephen and Riley¹⁰ reported the formation of nanometric silica layers on the surface of silicon powders during milling in water at different levels of pH. This gives strong interparticle bonding in the powder which is retained through preparation of reaction bonded Si_3N_4 . Wang *et al.*¹¹ determined the average SiO_2 layer thickness on the Si_3N_4 powder particles as a function of time at a particular temperature by means of Bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy (BEAES). For as received silicon nitride it was shown to be about $0.84 \pm 0.16 \text{ nm}$. Our similar estimates for coarser powders (with a higher oxygen level) showed it to be about $1.2\text{--}1.8 \text{ nm}$.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

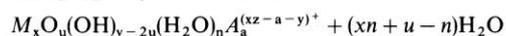
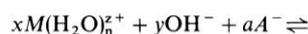
Preparation

In this study the same powders were used as in the previous investigations:^{7,8} (a) silicon nitride made by self-propagating high temperature synthesis (SHS), attritor milled (surface area $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 95% β -phase); (b) Si_3N_4 made by plasma chemical synthesis (PCS), (silicon powder direct nitridation,

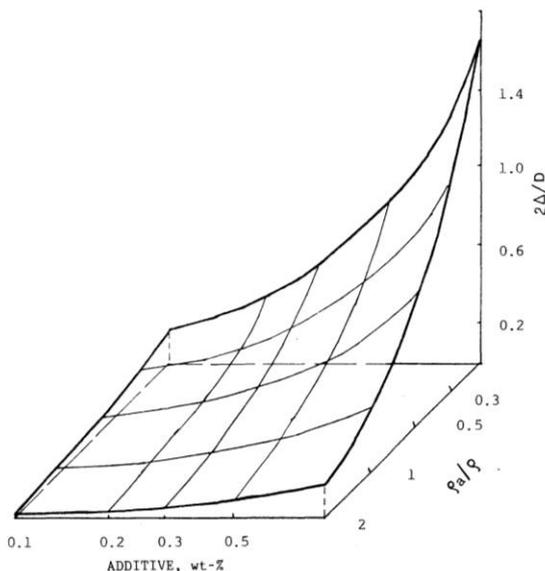
surface area $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 98% α -phase); (c) alumina, magnesia, and yttria powders made by PCS in an argon plasma with the same surface areas. Small additions ($\sim 1\%$) of nanocrystalline oxides (Al_2O_3 , MgO) layers were deposited by means of CLD of their hydroxides at room temperature followed by controlled low temperature thermal decomposition. In accordance with the results obtained previously,^{7,8} the ratio of PCS- to SHS-silicon nitride was chosen as 1:9 (i.e. close to 10% of $\alpha/(\alpha + \beta)$ ratio) in order to achieve the maximum green density. The reference marks of the samples included an initial letter of an oxide following the number, representing its weight concentration in the mix. For example, mark 10A4Y means 10 wt-% of PCS-silicon nitride, 4 wt-% of alumina, and 1 wt-% of yttria. During CLD the temperature was kept constant (25°C) and the pH of the solutions was measured continuously. The press-ready powder mixes 10A2, 10A2Y5, 10A4Y5M3, 10A3Y2M2, and 10A4Y2M were made by CLD and studied.

Estimate of CLD nanolayer thickness

When salt solutions in water are used for the CLD process the metal cations form solvated units^{1,12} which hydrolyse as follows



where $M = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ; $A = \text{NO}_3^-$, SO_4^{2-} ; etc. In the case of an aluminium salt the solution contains significant amounts of $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^+$ and $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Refs. 1,13), which generally lead to poor dispersion and precipitation. Even for a monovalent electrolyte precursor the



2 Relative theoretical thickness of a CLD layer against concentration of an additive and its relative density

ionic interactions between nuclei, as influenced by pH, surface charge, etc., are known to be very complicated so theoretical calculations are unlikely to allow conclusions to be drawn regarding the mechanisms of precipitation and hence the nanolayer thicknesses. The deposited layer thickness was therefore evaluated by dimensional considerations as follows.

For a water suspension of monodisperse spherical particles of diameter D , average density ρ , and mass M , treated with an inorganic salt solution and addition of alkaline solution, to obtain the desired pH for formation and deposition of the additive hydroxide, the thickness of the deposited layer Δ may be calculated from the equation

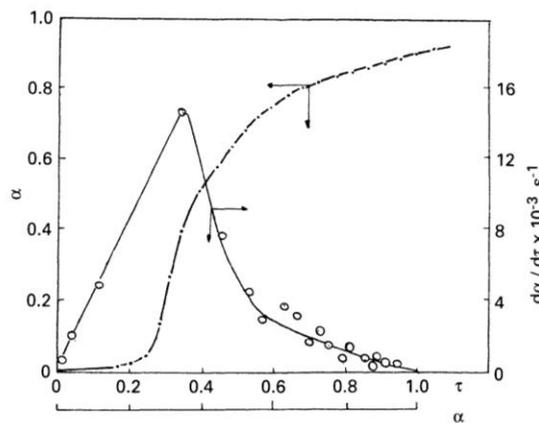
$$\Delta = \frac{D}{2} \left[\left(\frac{m_a \rho}{\rho_a M} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right]$$

where ρ_a and m_a are the density and mass of the additive, respectively.

This equation is shown in Figure 2 on a logarithmic scale. In the case of alumina deposited on silica-Si₃N₄ ($\rho_a/\rho = 1.0$), and an average alumina addition of 1 wt-% it gives the value $2\Delta/D \approx 0.3\%$. For a particle of diameter 1.7 μm this gives a deposited layer thickness of 2.5 nm and for one of 560 nm diameter it gives a thickness of about 0.9 nm. In other work, Yamanaka¹ has reported on the formation, not of layers or networks, but of 'islands' like [Al₁₃O₄(OH)_{24-n}]-[OSi(OH)_{3-n}]⁷⁺ clay pillars. This is considered to have a basal spacing of 1.7–1.9 nm, so, CLD layers of about 0.9 nm are unlikely to occur; they are believed to coagulate in more complex structures with a topology determined by the pH value.⁵

THERMAL ANALYSIS OF POWDERS WITH DEPOSITED NANOLAYERS

Using preliminary results reported elsewhere⁷ the mix 10A2 was studied by thermogravimetry (TG/DTG) on powder and binder-free compacts (12 mm diameter, 11–13 mm height), made by simply uniaxial pressing at 198 MPa to give a green density 70–75% of theoretical. No significant differences were obtained between the TG curves of granulated powder and pressed bodies. Specimens were heated up to 800°C at 12 K min⁻¹ in static air. Figure 3 shows TG (α v. τ) and DTG ($d\alpha/d\tau$ v. α) results for a compact.



3 Fractional reaction α (chain-dotted line) against reduced time and its rate $d\alpha/d\tau$ (continuous line) v. α of 10A2 pellet heated in static air

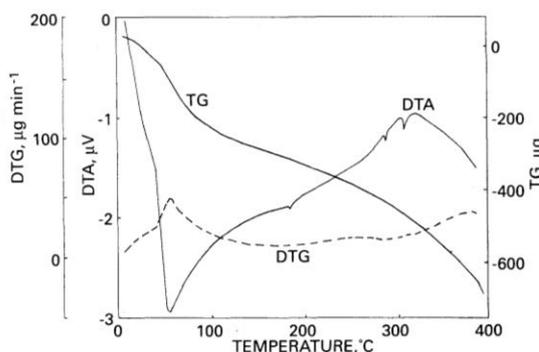
Here α is the fractional reaction (degree of transformation), which was estimated from the relative weight loss and $\tau = (t - t_i)/t_{0.9}$ is a reduced time, where t is real time, t_i the induction period time, and $t_{0.9}$ the time when α reaches 0.9.

The shape of the DTG curve suggested a 3-D diffusion controlled kinetic mechanism described by an equation of the form

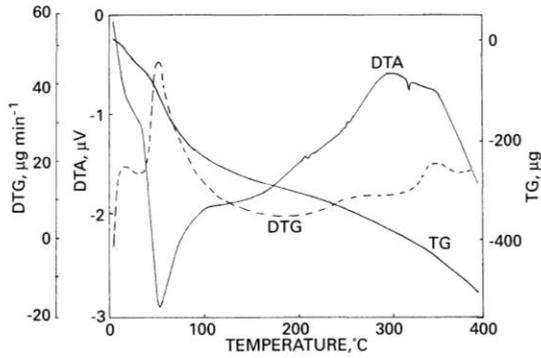
$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k\tau \dots \dots \dots (3)$$

The apparent activation energy of the process was found to be about 40 kJ mol⁻¹, using Doyle's integral approximation method.⁷ The main weight loss was obtained at 100–200°C and was attributed to loss of water and the decomposition of aluminium hydroxides.

More precise thermoanalytical studies have been carried out in the Manchester Materials Science Centre⁸ for powder mixes 10A4Y5M3 and 10AY2M on 'Seiko TG/DTA 320/200' equipment with an air flow of 25 cm³ min⁻¹ and a heating rate of 10 K min⁻¹. The mixes were seen to have more complicated TG–DTG curves (e.g. 10A4Y2M; Figure 4): two main stages of decomposition at 50–120°C and 240–450°C, together with a clear endothermic effect at 70°C. They are shown to contain at least a two-step reaction at low temperature (slope of the DTA 'valley'), and a three-step stage between 70 and 350°C (Table 1). The same study has been carried out for mix 10A3Y2M2, which had similar magnesia nanolayers deposited by CLD. Figure 5 shows TG, DTG, and DTA curves (the scales of temperature and DTA are the same as for Figure 4). This mix also had



4 Thermal analysis of the 10A4Y2M mix; heating rate 10 K min⁻¹, air flow 25 cm³ min⁻¹

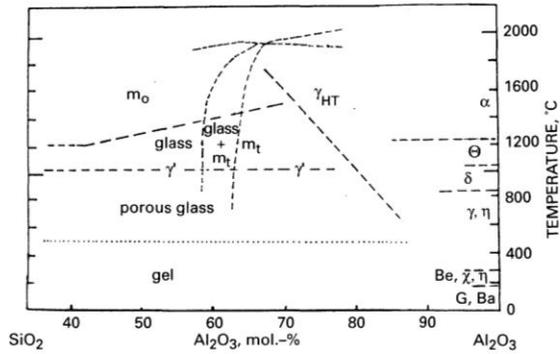


5 Thermal analysis of the 10A3Y2M2 mix; heating rate 10 K min^{-1} , air flow $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

rather complicated TG–DTG and DTA curves: three–four steps at 20–120°C and three–four steps at 200–350°C, together with a clear endothermic effect at 65°C. The onset temperatures for this powder are also reported in Table 1.

DISCUSSION

For both the mixes there are common temperature ranges and slightly different onset points indicating that water loss and decomposition of residual occluded salts at low temperatures (20–100°C) are rather similar. In Figure 5 peculiarities at 30–70°C are revealed more clearly. In the case of CLD alumina two DTA peaks (250 and 265°C) are situated on the line of ascent in contrast to magnesia, where only one peak at 270°C exists in the middle of the line of decent. This difference has also been obtained in dilatometer measurements of pressed compacts of the same compositions.⁸ The processes indicated in Table 1 are of course not the only possible ones. For example, in accordance with several published reports,^{4,5,8,11,14} the Al_2O_3 – SiO_2 metastable phase diagram, as shown in Figure 6, may be proposed for a slow sol-gel hydrolysis-like route on the basis of X-ray diagrams. It has been shown⁴ that a strong shrinkage takes place near 1000°C which is believed to be due to 'mullite glass– γ spinel' transformation, both these phases having a non-stoichiometric mullite composition. Following the results of the measurements⁸ in our work, CLD layers of alumina and magnesia are likely to form a quasicontinuous sequence of phases in the systems of these oxides with silica. Thus, the peculiarities observed by thermal analysis and dilatometry⁸ are considered to represent the following processes: (a) release of physically



6 Alumina–silica phase diagram^{4,5,8,11,14} for materials made by slow hydrolysis sol-gel route. Rough limit between phases: m_0 , orthorhombic and m_t , tetragonal mullite, γ' spinel-like disordered phase, γ_{HT} high temperature spinel phase; α , Θ , σ , γ , η , ζ , *Be* (böhmite), *Ba* (bayerite), *G* (gibbsite) indicate different aluminas

adsorbed water, ammonia, and CO_2 ; (b) release of chemically adsorbed water and decomposition of M_xO_y – SiO_2 – H_2O complexes ('mullite gel–glass', etc.) together with 3-D silicate network reconstruction; (c) beginning of oxidation of 'fresh' silicon nitride and formation of a glassy like phase (probably γ' spinel) with disappearance of the CLD layers.

CONCLUSIONS

1. The results demonstrate the possibility of preparing ceramics with nanolayers of oxides by a chemical liquid deposition (CLD) process. It is possible to get such nanolayers by control of pH, salt, and base concentrations, temperature, etc. The layer thickness was estimated to be about 2–3 nm for the case of Al_2O_3 on Si_3N_4 .
2. The surface condition of raw ceramic powders (in particular β - Si_3N_4) depends not only on the method of preparation but also on the pretreatment routes such as washing or leaching. This leads to differences in the chemistry of CLD and changes in surface structure which are often very hard to uncover without being destroyed during analysis.
3. The behaviour of silicon nitride with deposited alumina and magnesia nanolayers on the surface was studied during low temperature heating in a flow of air, and several thermal effects have been observed. These are considered to be explained by the processes of molecular water release, thermal decomposition of ammonium carbonates and

Table 1 Onset and peak temperatures of transformations of CLD layers of alumina and magnesia on Si_3N_4

Mix 10A4Y2M (with alumina)				Mix 10A3Y2M2 (with magnesia)			
DTA	TG	DTG	The most probable processes	DTA	TG	DTG	The most probable processes
~41		~38	Physically adsorbed H_2O	32		30	Physically adsorbed H_2O
53	52	51		50	54	48	
68		64	Occluded water and NO_3^-	64		64	Occluded water and NO_3^-
96	86		Water of crystallisation, bayerite formation on silica	85	88		Water of crystallisation
162	174		Böhmite transformation	144			$\text{Mg}(\text{OH})_2$ -on-silica formation
230			η , χ - Al_2O_3 – SiO_2 layers-formation and reconstruction	224	206	~234	Appearance of porous glassy like phase and Mg–Si oxide networks
270		~278	Appearance of porous glassy like phase	254		~277	
				300	284		
					~294		
					~314		

hydrosilicates, and finally the formation of a binder-like phase (probably mullite-like) on fresh particle surfaces by reaction of an active silicon nitride surface with oxygen and nanocrystalline active alumina/magnesia layers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their gratitude for British Council support, which has made this research possible and especially to Professor F.R. Sale and his colleagues for very fruitful discussions and experimental help.

REFERENCES

1. YAMANAKA, S., 1991, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1056–1058.
2. SHIGEHIRO, Y., SHIUSHICHI, K., EIICHI, Y., YASUHIRO, T. and YUUICHI, A., 1988, *J. Mater. Res.*, **3**, 538–544.
3. SALE, F. R., in 'High performance materials – HIPERMAT '89', Institution of Chemical Engineers, London, Sept. 1989, 33.
4. COLOMBAN, P., and NAZEROLLES, L., 1991, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3503–3510.
5. NAGAI, H., HOKAZONO, S., and KATO, A., 1991, *Br. Ceram. Trans. J.*, **90**, 44–48.
6. BERGSTRÖM, L., and PUGH, R. J., 1989, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 103–109.
7. OSTRIK, P. N., GASIK, M. M., and POPOV, E. B., in Proc. Advanced Ceramics and P/M Materials Processing and Applications', European Advanced Materials Institute, Hämeenlinna, Finland, 23–25 Sept. 1990, 6.
8. GASIK, M. M., and SALE, F. R., in 10th Int. Cong. of Thermal Analysis Workbook, Hatfield, 24–28 Aug. 1992, 312.
9. KAWAMOTO, M., ISHIZAKI, C., and ISHIZAKI, K., 1991, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 279–281.
10. STEPHEN, R. G., and RILEY, F. L., in 'Engineering Ceramics: Fabrication Science & Technology', ed. D. P. Thompson, British Ceramic Proc., No. 50, 201–11, The Institute of Materials, London, 1993.
11. WANG, P. S., HSU, S. M., MALGHAN, S. G., and WITTBBERG, T. N., 1991 *J. Mater. Sci.*, **26**, 3249–3252.
12. PIERRE, A. C., 1991, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1281–1288.
13. KINDL, B., CARLSSON, D. J., DESLANDES, Y., and HODDENBAGH, J. M. A., 1991, *Can. Ceram. Q.*, **60**, 53–58.
14. CHOUDHARY, V. R., PATASKAR, S. G., PANDIT, M. Y., and GUNDJIKAR, V. G., 1992, *Thermochim. Acta.*, **194**, 361–373.

ЗМІСТ

О.Г. Величко. Освіта і виробництво: час працювати разом. (Доповідь на регіональному Форумі «Формування кадрового потенціалу сучасної металурги» 28 квітня 2015 р., м. Нікополь, Україна).....	7
М.И. Гасик. К 90-летию организации кафедры электрометаллургии НМетАУ	11
М.И. Гасик. К 125-летию со дня рождения С.И. Тельного	13
М. И. Гасик. До 120-річчя з дня народження провідного вченого України С.І. Хитрика, засновника української школи електрометалургів	15
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН І ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА	17
С.Г. Грищенко, В.К. Грановский, Л.Б. Медовар. Металлургия мира и Украины в 2015 году: проблемы и перспективы	19
С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, М.И. Гасик, П.А. Кравченко, Ю.Б. Дедов Мировой форум ферросплавной промышленности (по материалам международного ферросплавного конгресса ИНФАКОН-14)	28
М.Ж. Толымбеков. Ферросплавное производство Казахстана и пути расширения сырьевой базы отрасли	40
М.М. Гасик, М.И. Гасик, Л.И. Леонтьев, В.Я. Дашевский, К.В. Григорович. Фундаментальная взаимосвязь основных параметров термически активируемых явлений переноса в сложных оксидных расплавах	48
К.Р. Лилиус М.М. Гасик. Функциональные градиентные материалы: развитие новых материаловедческих решений	55
РОЗДІЛ 2. ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСПЛАВІВ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ	65
М.М. Гасик, М.И. Гасик. Материаловедческие проблемы моделирования фазовых равновесий в системе Si-O-C применительно к температурным условиям выплавки кристаллического кремния и сплавов на его основе	67
А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик. Анализ информационного ресурса данных о температурных зависимостях вязкого течения марганца, кремния и растворов марганец-кремний	82
В.А. Гладких, А.В. Рубан, М.И. Гасик, Р.Е. Гладышевский. Структурные исследования техногенных отходов выплавки марганцевых ферросплавов с целью их вовлечения в производство ферросиликомарганца	90
И.В. Деревянко, О.И. Поляков , А.В. Жаданос. Рентгенографические	

исследования политипного состава карбида кремния полученного довосстановлением вторичных материалов	94
В.С. Куцин, В.А. Гладких, В.И. Ольшанский, И.Ю. Филиппов, С.Н. Кузьменко, А.И. Михалев, А.В. Рубан. Определение рациональных технологических параметров выплавки ферросиликомарганца на основе электрических характеристик процесса	99
Д.В. Эристави, А.Р. Гогишвили, А.В. Саруханишвили, В.В. Эристави, Н.Ш. Бибилури. Диаграмма равновесного состояния системы «В-О-N-C» с переменным содержанием углерода	108
М.М. Гасик, М.И. Гасик, И.В. Цветков. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в магнезиальных оливиново - пироксеновых силикатных системах	112
С.Г. Грищенко, В.В. Кривенко, А.Н. Овчарук, В.И. Ольшанский, И.Ю. Филиппов, А. Ю. Таран. Физико-химические свойства и металлургическая ценность марганецсодержащего сырья различных месторождений, используемого для электрометаллургического производства ферросплавов	119
Я.В. Мянновская, Ю.С. Пройдак, И.Ю. Филлипов, В.В. Турищев. Управление процессом получения марганцевого агломерата варьированием соотношения компонентов в исходной шихте	128
О.Н. Сезоненко, С.М. Балашов, С.Н. Корниенко, О.И. Поляков, М.И. Гасик, Е.И. Цыбуля. Электрический режим плавки ФМн78Б И ШМП-78 с использованием антрацита в печи РКО-7,0 с трансформатором с расщеплённой вторичной обмоткой	135
В.Н. Корниевский, А.И. Панченко, И.Н. Логозинский, А.С. Сальников, М.И. Гасик, П.А. Шибeko, И.Л. Будник, А.В. Яковицкий. Разработка теоретических предпосылок и освоение инновационной технологии производства стабильновысокого качества ферромolibдена металлотермическим способом на ПАО «Днепропецсталь»	140
О.И. Поляков, А.Ю. Пройдак, М.И. Гасик. Исследования кристаллоструктурных превращений фосфорита малокамышеватского месторождения методами термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов	147
М.И. Гасик, А.Г. Гриншпунт, В.С. Куцин, Е.В. Лапин, Ю.Б. Дедов. Исследование условий формирования самообжигающихся электродов печей Никопольского завода ферросплавов	156
РОЗДІЛ 3. НАУКОВІ ОСНОВИ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ЕЛЕКТОСТАЛІ	165
В.Н. Корниевский, А.И. Панченко, И.Н. Логозинский, А.С. Сальников, С.Л. Касьян, П.А. Шибeko, С.Л. Мазурук, А.В. Яковицкий, М.И. Гасик, А.П. Горобец, А.Н. Овчарук, Ю.С. Пройдак. 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.....	167
Г.А. Есаулов, М.И. Гасик, Ю.С. Пройдак, А.П. Горобец. Промышленное освоение инновационной сквозной технологии производства цельнокатаных железнодорожных колес из непрерывнолитой заготовки.....	181
Г.А. Есаулов, Ю.В. Климчик, М.И. Гасик, А.П. Горобец. Исследование методом РСМА состава и природы гетерофазных неметаллических включений в цельнокатаных железнодорожных колесах из непрерывнолитых заготовок.....	184
М.И. Гасик, А.В. Жаданос, А.С. Сальников, А.В. Яковицкий. Разработка автоматизированной информационной системы агрегата ковш-печь для прогнозирования содержания легирующих элементов в подшипниковой стали.....	196
Л.Б. Медовар, А.П. Стовпченко, А.Н. Головачев, Б.Б. Федоровский. ЭШП и современные подходы к управлению затвердеванием крупного кузнечного слитка.....	201
Ю.А. Нефедов, Ю.В. Садовник, Ян Ху. Инновационная технология производства коррозионностойких сталей методом кислородного рафинирования (ГКР) внедренная на отечественных и китайских предприятиях.....	210
Ю. С. Пройдак, Г. А. Поляков, Г. Н. Трегубенко, Д. В. Лелеко. Разработка технологии производства экономнолегированных сталей с карбонитридным упрочнением для энергетического машиностроения.....	213
РОЗДІЛ 4. РЕТРОСПЕКТИВНІ НАУКОВІ ПРАЦІ ВЧЕНИХ КАФЕДРИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ.....	217
С.И. Тельный. Теория вольтовой дуги в применении к дуговым электрическим печам.....	219
С.И. Хитрик, А.Г. Кучер, П.Ф. Мироненко, О.Ф. Шестаковский, А.В. Петров. Выплавка углеродистого ферромарганца из термически подготовленного карбонатных марганцевых концентратов.....	241
Н.М. Чуйко, А.Т. Перевязко, Г.И. Антрипенко, В.Б. Рудковский. К теории обработки металла электропечными и синтетическими шлаками в ковше.....	243
Б.И. Емлин, С.И. Хитрик, С.Т. Ростовцев, М.И. Гасик, С.Н. Килессо, В.А. Манько. Термодинамика систем Al – O и Al – O – C.....	253
Б.И. Емлин, В.В. Мураховский, В.И. Рушук, П.И. Вольпин, Е.А. Вуколов, Н.М. Деханов, Р.И. Рагулина, М.П. Авдеев, В.И. Малышев, З.И. Иорданова. Технология производства первичного кремнеалюминиевого сплава (силумина) без использования в шихте глинозема.....	259
А.Н. Порада, М.И. Гасик, М.М. Гасик, В.К. Руденко, В.С. Петрунов. Фазовый и гранулометрический состав порошка карбида бора, полученного по усовершенствованной технологии.....	263

А.Н. Порада, О.Л. Кисельгоф, М.И. Гасик, В.К. Руденко, В.С. Петрунов. Промышленное освоение технологии выплавки ферросиликоалюминия углеродвосстановительным методом в дуговых электропечах	269
А.Н. Порада, О.Л. Кисельгоф, М.И. Гасик, В.К. Руденко, Г.П. Сокульский, А.А. Бигеев. Электротермическая технология производства карбида кремния	272
М.И. Гасик, Г.Д. Ткач, А.Г. Кучер. Выплавка силикомарганца в промышленной печи РКЗ-16,5 с применением пегматита	276
М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.Ф. Величко, А.В. Коваль, В.А. Гаврилов. Прямое легирование стали в условиях минерально-сырьевой и энергетической базы черной металлургии СНГ	278
Ю.С. Пройдак. Свойства колесной стали электрошлакового переплава железнодорожных колес ответственного назначения	283
К.П. Вербицкий, Е.И. Кадинов, В.М. Шифрин. Снижение потерь марганца испарением и повышение усвоения азота при электроплавке высокомарганцевых коррозионностойких сталей с азотом	286
М.И. Гасик, А.З. Шевцов, И.А. Семенов. Термодинамические и кристаллохимические исследования поведения легирующих элементов и формирование шлаков при выплавке коррозионностойкой хромоникелевой медьсодержащей электростали	288
М.И. Гасик, В.Г. Иванов, Н.А. Кравченко. Внепечное электровакуумное рафинирование жидкой стали	297
В.П. Солошенко, В.И. Ерко, А.Г. Лихачев, М.И. Гасик. Промышленное освоение технологии выплавки 75%-ного ферросилиция в закрытых электропечах	299
Ю.А. Нефедов, А.В. Рабинович, Ю.В. Садовник. Газокислородное рафинирование – универсальный метод выплавки высококачественных сталей, сплавов и ферросплавов	302
П.Ф. Мироненко, О.Г. Ганцеровский, А.Н. Овчарук. Технологические особенности выплавки и пути улучшения качества малофосфористого шлака	308
О.Г. Ганцеровский, А.Н. Овчарук, И.П. Рогачев, П.Ф. Мироненко. Перспективы производства низкокремнистого углеродистого ферромарганца на НЗФ	311
М.И. Гасик, Л.С. Квасова, С.С. Казаков, А.В. Соценко. Рентгеноспектральное микрозондовое исследование неметаллических включений в отливках из стали Гадфильда, раскисленной алюминием	314
М.М. Gasik, P.N. Ostriк, E.B. Popov. Non-oxide Ceramics with Nanocrystalline Layers Made by Chemical Liquid Deposition	321

Наукове видання

Під ред. академіка НАН України,
доктора технічних наук, професора

Михайло Івановича Гасика

Міжнародна науково-практична конференція

СУЧАСНА МЕТАЛУРГІЯ: ПРОБЛЕМИ ТА РІШЕННЯ

Формат 80x64 1/16 Ум. Друк арк. 20,06. Тираж – 100.

Замовлення № 11/15

ПП Усик Т.Л.

49000 м. Дніпропетровськ, пр. Фестивальний, 24/85

Свідоцтво про реєстрацію ВО № 163448 від 15.08.2002