

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА МЕТАЛУРГІЇ

№6
(131)
2021

ЗАГАЛЬНОДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЖУРНАЛ

Видається з березня 1997 року
Виходить 6 разів на рік

Засновники: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Видавці: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Дніпро
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ

Загальнодержавний
науково-технічний журнал

ISSN 1028-2335

Випуск 6 (131) 2021р

Свідоцтво про реєстрацію:
серія КВ № 21962-11862ПР
від 23 березня 2016 року

Наказом МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ №157 від
09.02.2021 р. журнал включено до
категорії «Б» переліку наукових
фахових видань України, по
спеціальностям:
133 – Галузеве машинобудування;
136 – Металургія;
161 – Хімічні технології

Рекомендовано Вченою
Радою Національної
металургійної академії
України №10 від 23.11.2021

Формат 60x84¹/₈.
Ум.друк.арк. 5,12

Адреса редакції та видавця: Національна
металургійна академія України,
пр.Гагаріна, 4, м.Дніпро, 49006
т.(056) 745-41-96;
Тираж 100 прим.

Засновники:

Центр (відділення) матеріалознавства і металургії Академії
інженерних наук України

Національна металургійна академія України

Редакційна колегія

Головний редактор

д.т.н., проф. **Пройдак Ю.С.** (Україна)

Заступник головного редактора

д.т.н., проф. **Камкіна Л.В.** (Україна)

д.т.н., проф. Білодіденко С.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Волкова О. І.	(Німеччина)
д.т.н., проф. Гнатушенко В.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Кнапинський М.Я.	(Польща)
д.т.н., проф. Куцова В.З.	(Україна)
д.т.н., проф. Лежнев С.М.	(Казахстан)
д.т.н., проф. Лялюк В.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Малий Є.І.	(Україна)
д.т.н., проф. Медовар Л.Б.	(Україна)
д.т.н., проф. Сігарьов Є.М.	(Україна)
д.т.н., проф. Стовпченко Г.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Фролов Я.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Шатоха В.І.	(Україна)

Передрук лише за дозволом редакції

При використанні матеріалів посилання на журнал обов'язкове
**Видавництво не несе відповідальності за зміст матеріалу,
наданого автором до друку**

Матеріали публікуються на мові оригіналу

За якість перекладу статей на англійську мову редакція відповідальності не несе
**Редакційна рада залишає за собою право змінювати текст статей,
не впливаючи на загальний зміст наданого матеріалу**



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

e-mail: projdak@metal.nmetau.edu.ua

Комп'ютерне верстання О.Г.Безшкурєнко

©НМетАУ 2021

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE

THEORY AND PRACTICE OF METALLURGY

#6
(131)
2021

GENERAL STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Issued since March 1997
Released 6 times a year

Founders: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Publishers: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Dnipro
2021

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE**

National scientific journal

ISSN 1028-2335

Edition 6 (131) 2021 year

Certificate of registration:

KB № 21962-11862ПП

23.03.2016

By the order of the MINISTRY OF
EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE №157 from 09.02.2021,
the journal is included in category "B"
of the list of scientific professional
publications of Ukraine, by
specialties:

133 - Industry engineering;

136 - Metallurgy;

161 - Chemical technologies

Recommended Academic
Council of the National
Metallurgical Academy of
Ukraine #10 **23.11.2021**

Format 60x84¹/₈.

CPP. 5,12

Editorial address and publisher: National
Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina,
4, Dnipro 49006
т.(056) 745-41-96;
Copies of 100.

Founders:

Center (Department) of Materials Science and Metallurgy of the
Academy of Engineering Sciences of Ukraine
National Metallurgical Academy of Ukraine

Editorial board

Editor in Chief

D.Tech.Sc., prof. **Proydak Yu** (Ukraine)

Honorable Editor

D.Tech.Sc., prof. **Kamkina L.** (Ukraine)

Prof., d.t.s. Bilodidenko S.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Volkova O.	(Germany)
Prof., d.t.s. Gnatushenko V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Knapinskij M.	(Poland)
Prof., d.t.s. Kutsova V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Lezhnyev S.	(Kazakhstan)
Prof., d.t.s. Lyalyuk V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Malij Ye.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Medovar L.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Sigarov Ye	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Frolov Ya.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Shatoha V.	(Ukraine)

Reproduction only with permission of the publisher

With reference to the journal is obligatory

Publisher is not responsible for the content of the material,
by authors for publication

Publikuyutsya materials in the original language

For quality translations of articles on English version is not liable

Editorial Board reserves the right to change the text of the articles without affecting
the overall content of the material



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

e-mail: projdak@metal.nmetau.edu.ua

Computer layout by Olexej Bezshkurenko

©NMetAU 2021

Пройдак Ю.С., Пройдак А.Ю., Страколист С.І.

Оцінка природної радіоактивності фосфоритів з метою подальшого їх використання при виробництві ферофосфору

Proydak Y.S., Proydak A.Yu., Strakolyst S.I.

Assessment of the natural radioactivity of phosphorites for the purpose of their further use in the production of ferrophosphorus

Мета. Дослідження ефективної питомої радіоактивності фосфориту групи родовищ Харківської області (Ізюмський район) з метою визначення можливості використання їх для виплавки ферофосфору відповідно до норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97).

Методика. Дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту проведено з використанням приладу 92X Spectrum Master (детектор GEM-3085). Обробка спектру, ідентифікація піків, визначення відносної похибки скоригованих площин піків у спектрі проби та фоновому спектрі, а також розрахунок питомої активності виконувалися в автоматичному режимі з подальшим аналізом звіту щодо проміжних розрахунків.

Результати. Визначено, що розрахована ефективна питома активність природних радіонуклідів фосфориту за методикою НРБУ-97 складає 440 Бк/кг, що відповідає II класу рівня дії для подібних видів сировини. При цьому показано, що при виплавці ферофосфору з метою підвищення кислотності фосфоритового розчину (відношення % SiO₂ / % CaO) в шихту доцільно присаджувати кремнезем, який знижує концентрацію радіоактивних елементів до нормованого показника.

Наукова новизна. Вперше встановлена ефективна питома активність природних радіонуклідів у фосфориті Малокомішевахського родовища (Харківська область, Ізюмський район).

Практична значущість. За результатами роботи можливо встановити доцільність використання вітчизняних фосфоритів для електроплавки ферофосфору при виробництві сплавів на основі чорних та кольорових металів.

Ключові слова: фосфорити, ефективна питома активність природних радіонуклідів, мінеральні руди, електроплавки, ферофосфор.

Goal. Research of the effective specific radioactivity of phosphorite of the group of deposits of the Kharkiv region (Izium district) in order to determine the possibility of using them for smelting ferrophosphorus in accordance with the radiation safety standards of Ukraine (NRBU-97).

Method. The study of the effective specific activity of natural phosphorite radionuclides was carried out using the Spectrum Master 92X device (GEM-3085 detector). Processing of the spectrum, identification of peaks, determination of the relative error of the corrected peak planes in the sample spectrum and the background spectrum, as well as the calculation of the specific activity were performed in automatic mode with further analysis of the report on intermediate calculations.

The results. It was determined that the calculated effective specific activity of natural phosphorite radionuclides according to the NRBU-97 method is 440 Bq/kg, which corresponds to the II class of the action level for similar types of raw materials. At the same time, it is shown that when smelting ferrophosphorus in order to increase the acidity of the phosphorite solution (ratio % SiO₂ / % CaO), it is advisable to add silica to the charge, which reduces the concentration of radioactive elements to the normalized level.

Scientific novelty. For the first time, the effective specific activity of natural radionuclides in phosphorite of the Malokomyshvakh deposit (Kharkiv region, Izium district) was determined.

Practical significance. According to the results of the work, it is possible to establish the expediency of using domestic phosphorites for the electrosmelting of ferrophosphorus in the production of alloys based on ferrous and non-ferrous metals.

Key words: phosphorites, effective specific activity of natural radionuclides, mineral ores, electromelting, ferrophosphorus.

Вступ. Середній масовий вміст фосфору в земній корі (кларк) складає $9,3 \cdot 10^{-2}$. Відомо понад 180 мінералів, що мають у своєму складі фосфор. Головні з них – апатит і фосфорит. Останнім часом геолого-розвідувальними організаціями України виконана дорозвідка декількох родовищ фосфоритів і підтверджені їх промислові запаси в аспекті використання для виробництва, в основному, мінеральних добрив [1]. Тим самим створені передумови для постановки експериментальних досліджень фосфоритів з метою визначення можливості використання їх для виплавки ферофосфору.

Розвіданих в Україні запасів апатит-ільменітових та апатит-рідкометалічних руд (68 млн. т Р₂O₅) вистачить на довгі роки потреб України у фосфорній сировині. Практичне значення для західних областей України можуть мати Ратнівське (запаси – 7,3 млн. т Р₂O₅) та Милітинське (запаси – 0,4 млн. т Р₂O₅) родовища жовтових фосфоритів, для Донеччини – Осиківське (запаси – 7,7 млн. т Р₂O₅) родовище жовтових фосфоритів [2].

Основні дані про фосфоритні родовища України наведені в табл.1.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. У Харківській області (Ізюмський ра-

Пройдак Ю.С.,	
Пройдак А.Ю.,	
Страколист С.І.	

йон) розвідані три родовища фосфоритів із запасами понад 5 млн. т руди в перерахунку на P_2O_5 [3]. В аспекті використання мінеральних ресурсів фосфатів в якості сировини для електротермічного отримання ферофосфору група родовищ (Малокомишевахське, Ізюмське та Синічино-Яремівське) є найбільш перспективною. На Малокомишевахському та Синічино-Яремівському родовищах зустрічаються три різновиди фосфоритового шару: фосфоритова плита, яка представлена

жовнами темно-сірих фосфоритів різної форми та розмірів, зцементованих піщано-мергелистим цементом (міцями дуже міцна) (рис.1); фосфористі жовна, переважно неправильної та округлої форми, розміром від декількох міліметрів до 3 – 5 см у світло-сірій та білій піщаній крейді та мергелі; жовна фосфоритів різних розмірів (переважно неправильної форми), рідше – округлої форми в мергелистому глауконітовому піску.

Таблиця 1
Родовища фосфатної сировини України

№ з/п	Назва родовища	Місце розташування	Запаси P_2O_5 , млн. т	Вміст P_2O_5 у руді, %
1	Стремигородське титаново-апатитове	Житомирська обл. Володимир-Волинський район	16,0	2,7
2	Федорівське титаново-апатитове	Житомирська обл. Черняхівський район	6,0	2,7
3	Новополтавське апатит-рідкоземельних руд	Запорізька обл. Чернігівський район	46,0	4,5
4	Осиківське фосфоритне	Донецька обл. Старобешівський район	7,7	4,8
5	Ратнівське фосфоритне	Волинська обл. Камінь-Каширський район	7,3	5,5
6	Милятинське фосфоритне	Рівненська обл. Здолбунівський район	0,4	6,8
7	Незвиське фосфоритне	Івано-Франківська обл. Городенківський район	0,1	5,7



Рисунок 1. Фосфатне утворення з рудного пласту Малокомишевахського родовища (ділянка "Перемога") (натуральна величина)

Фосфорити Малокомишевахського та Синічино-Яремівського родовищ за крупністю фракцій поділяються на жовнову фракцію (+ 2 мм), зернисту фракцію (– 2 + 0,04 мм) та шлами (– 0,04 мм).

Основна кількість фосфору належить до класу крупності понад + 2 мм – це фосфатні жовна, стяжіння та агрегати. Класи крупності + 2 мм фосфоритів повністю складаються із жовен і фосфатних

агрегатів і містять від 16,30 до 20,47 % P_2O_5 . Крім фосфату в них присутні середньо- та слабокарбонатні включення піщаного матеріалу. Зустрічаються включення глинистого матеріалу та рудих оксидів заліза.

Фосфатні жовна являють собою округлі та неправильної форми щільні утворення (від світло-жовтих до темно-бурих і коричневих), які складаються з піщаного матеріалу, зв'язаного жовтуватобурим фосфатним цементом. У крупних класах зустрічаються псевдоморфози фосфатної речовини по органічним залишкам. Розміри окремих жовен сягають 20×30 , 40×40 , іноді – 50×60 мм. Крім жовнових фракцій, практичний інтерес може представляти зерниста частина руди з підвищеним вмістом P_2O_5 . Зернисті класи фосфатів представлені мікрожовнами та уламками, безформними уламками та агрегатами. Зустрічаються також у невеликій кількості зерна фосфату, характерні для зернистих фосфоритів – псевдоморфози, по органічним залишкам – капролити, зуби, черепашки [4].

При розділенні за умовами залягання фосфоритів на Малокомишевахському родовищі виділяють 4 основні ділянки, одною з яких є ділянка “Перемога” (4,5 км південніше села Каменка) з запасами $P_2O_5 > 170000$ т.

Як відомо, фосфорні руди багатьох родовищ вміщують мінерали рідкоземельних металів. Рідко-метально-фосфорні руди кори вивітрювання карбонатитів, поряд з фосфоритом, вміщують промислові концентрації ніобію, рідкоземельних металів танталу. Вивітрюваний фосфорит, як правило, збагачується лужними металами, лужноземельними елементами, галогеном та радіоактивними елементами та виснажуються елементами мантії [5]. Уран у фосфориті складає понад 80 % світових нетрадиційних ресурсів урану, в той час як рідкоземельні елементи всього біля 100000 тонн [6]. Концентрація урану в фосфоритах на континенті та на морському дні коливається від 0 до 102 ppm (у середньому 75 ppm). Середня концентрація урану складає 4 – 48 проміле в домбрійських відкладеннях, 20 – 90 проміле – у відкладеннях палеозою та юри, 40 – 130 проміле в пізньокрейдово-палеогенових відкладеннях, 30 – 130 проміле в неогенових відкладеннях та 30 – 110 проміле в голоценових відкладеннях. Відношення U/P_2O_5 в фосфоритах коливається від менше одиниці до $24 \cdot 10^{-4}$. Основні родовища фосфоритів світу з запасами руди біля 250 Гт (або 58 Гт P_2O_5) вміщують до 19 Мт урану [7].

Наприклад, середній вміст урану в єгипетських фосфоритах було оцінено як 85, 68 і 24 ppm для родовищ фосфатів Сібайя, Червоне море та Абу-Тартур, відповідно (Zidan, 2012 та Amin, 2014). Хоча запаси фосфоритів у цих місцях чітко не визначені, оцінені геологічні запаси вказують на приблизно 50 мільйонів тонн на узбережжі Червоного моря, 70 мільйонів тонн у Сібайї (долина Нілу) та 7000 мільйонів тонн у районі Абу-Тартур (NMA,

2010). Близько 6 мільйонів тонн фосфоритних руд було видобуто в Єгипті протягом 2018 року, половина з них була виготовлена як фосфорні добрива (одиначний суперфосфат, SSP), 90 000 тонн було використано для виробництва трисуперфосфату та 75 000 тонн для виробництва фосфорної кислоти, тоді як решта була експортована [8].

Використання таких матеріалів у промисловій, сільськогосподарській та іншій цивільній діяльності може створити небезпечні ризики з точки зору радіоактивності, тому значна увага приділяється вимірюванню радіоактивності цих матеріалів та оцінці їхніх показників безпеки.

Протягом останніх десятиліть було помітне зростання занепокоєння серед фахівців в області охорони навколишнього середовища, викликане вмістом радіоактивних елементів (зокрема урану та торію) і важких металів (наприклад, кадмію) у фосфатах. Міжнародні вимоги до якості експортованого фосфату встановлюють певні норми щодо вмісту цих елементів, які можуть бути використані в промисловості.

Виходячи з того, що фосфати є важливими осадниками урану, та мають важливу промислову, екологічну та сільськогосподарську цінність – експериментальні визначення ефективної природної активності природних радіонуклідів у фосфориті є важливими та актуальними.

Характеристика радіоактивності мінеральних видів сировини, фізико-хімічні властивості радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$; аналіз норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97)

Радіоактивність мінеральних видів сировини та вихідного вугілля визначається вмістом у них радіоактивних елементів – членів радіоактивного ряду $^{238}_{92}\text{U}$, $^{235}_{90}\text{U}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу

калію $^{40}_{19}\text{K}$ [9]. У низці гірських порід вулканічного походження найбільшу радіоактивність мають кислі види, що містять $\sim 3,5 \cdot 10^{-4} \%$ U, $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ Th, а найменшу – ультраосновні, що містять $\sim 3,5 \cdot 10^{-7} \%$ U, $5,0 \cdot 10^{-7} \%$ Th. У кристалічних гірських породах (рудах) радіоактивні елементи містяться більшою частиною в акцесорних мінералах, таких як циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$, апатит $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH}) \cdot (\text{PO}_4)_3]$ та інші, а також можуть бути присутніми в формі індивідуальних відокремлених оксидів. Високі концентрації радіоактивних елементів характерні для осадових порід, що обумовлені присутністю ізотопу вуглецю ^{14}C органічного походження. У фосфориті ділянки “Перемога” міститься $\sim 0,3 \%$ органічного вуглецю. Радіоактивні елементи виявляють тенденцію до концентрування у фосфатах, які є важливими осадниками урану. Відомі фосфатні мінерали урану: отенін $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та ін., а також фосфати ураноносні з асоціацією елементів U–V–P–C. Уран легко затримується всіма фосфатними утвореннями (фосфорити, кісткові залишки) та ін. У зв'язку

з цим у низці країн значна увага приділяється фосфоритам як джерелу урану, що містить до 0,01 % U_3O_8 . Такі осадові породи, як глина та сланці, містять $\sim 3,2 \cdot 10^{-4}$ % урану [10].

До радіоактивних елементів періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва відносять елементи, всі ізотопи яких є радіоактивними. Всього відомо 25 радіоактивних елементів. Причому з природних елементів тільки два – торій (атомний номер $z = 90$) та уран ($z = 92$) мають ізотопи, періоди напіврозпаду яких ($T_{1/2}$) можна порівняти з віком Землі: $^{232}_{90}\text{Th}$ ($T_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ років), $^{235}_{92}\text{U}$ ($T_{1/2} = 17,41 \cdot 10^8$ років). Ізотопи $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{235}_{90}\text{U}$, $^{238}_{92}\text{U}$ дають початок природним радіоактивним рядам, до яких входять як проміжні члени вторинні радіоактивні елементи з атомними номерами від 84 (Po, полоній) до 89 (Ac, актиній), а також елемент 91 (Pa, протактиній). Радій є продуктом розпаду більш довгоживучого урану [9].

Фізико-хімічні властивості калію, радію та торію. Калій – атомна вага 39,0981; температура плавлення $63,51^\circ\text{C}$; температура кипіння 761°C ; густина $0,8629 \text{ г/см}^3$; ентальпія плавлення $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 2,33 \text{ кДж/моль}$; ентальпія сублімації $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 89,0 \text{ кДж/моль}$. Радіоізоотоп $^{40}_{19}\text{K}$ – природний радіоактивний елемент періодичної системи, який не утворює радіоактивних рядів; при розпаді він одразу “дає” стійкий ізоотоп. Калій характеризується високою пружністю пари. Рівняння температурної залежності тиску пари калію в інтервалі температур (1373 – 1474 K) має вигляд (Па):

$$\lg P_K = 15,597 - 9576,9/T.$$

Калій – хімічно активний елемент, легко взаємодіє з киснем повітря, може відновлювати B_2O_3 та SiO_2 відповідно до B і Si.

Радій – надзвичайно рідкісний та розсіяний елемент. Вміст його в земній корі $\sim 10^{-10}$ % мас. Атомна маса найбільш стійкого ізоотопу радію – 226; температура плавлення – 969°C ; температура кипіння – 1507°C ; густина – $5,5 - 6,0 \text{ г/см}^3$; ен-

тальпія плавлення $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 8 \text{ кДж/моль}$; ентальпія сублімації $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 137,9 \text{ кДж/моль}$; теплоємність $C_p^0 = 29,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$. За своїми хімічними властивостями радій схожий з барієм; він бурхливо реагує з киснем і водою з утворенням $Ra(OH)_2$ і виділенням водню.

Торій. Атомна маса найбільш стійкого ізоотопу торію 232, належить до низки актиноїдів. У природі розповсюджений радіоізоотоп $^{232}_{90}\text{Th}$. Вміст у земній корі $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ % мас. Відомо майже 120 мінералів, що містять торій. Основні мінерали – торит $ThSiO_2$, торіаніт $(Th, U)_2O_3$, головне промислове джерело торію – мінерал монацит $(Ce, La, Th)PO_4$ (містить до 12 % ThO_2). Торій плавиться при 1750°C , кипить при 4200°C , густина – $11,724 \text{ г/см}^3$. Інші термодинамічні константи: $C_p^0 = 26,23$

Дж/(моль·K); $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 14 \text{ кДж/моль}$; ентальпія сублімації $\Delta H_{\text{субл}}^0 = 547 \text{ кДж/моль}$; стандартна ентродія $\Delta S_{298}^0 = 51,83 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$. Рівняння температурної залежності тиску пари над кристалічним торієм (в інтервалі температур 1757 – 1956 K) має вигляд (Па):

$$\lg P_{Th} = 12,730 - 61154,6/T,$$

для торію в рідкому стані (Па):

$$\lg P_{Th} = 12,80 - 63258,3/T$$

(в інтервалі температур 2020 – 2500 K). Торій є дуже реакційноздатним; порошокподібний пірофален з киснем утворює оксид ThO_2 з температурою плавлення 3350°C і температурою кипіння 4400°C .

Термодинамічна характеристика оксидів калію, радію та торію. З використанням термодинамічних констант елементів та їх оксидів [11] виконано розрахунок залежності зміни енергії Гіббса реакцій утворення оксидів K, Ra та Th і, для порівняння, Ca від температури (табл. 2).

Таблиця 2
Залежність зміни енергії Гіббса реакцій утворення оксидів K, Ra, Th і Ca від температури

Реакція	$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \cdot T$, Дж/моль O_2	Умова $\Delta G = 0$ при температурі, K
$4K + O_2 = 2K_2O$	$- 674990 + 212,2T$	3181
$2Ra + O_2 = 2RaO$	$- 1059100 + 219,7T$	4821
$Th + O_2 = ThO_2$	$- 1219700 + 178,6T$	6829
$2Ca + O_2 = 2CaO$	$- 1268600 + 198T$	6407

Оксиди K, Ra та Th характеризуються високою термодинамічною міцністю, також як і оксид Ca,

термодинамічні дані якого наведені для порівняння в табл. 2 [12–14]. Умовні температури початку

термічної дисоціації оксидів знаходяться істотно вище температур відновлювальних процесів отримання ферофосфору. У зв'язку з цим радіоактивні елементи концентруються в шлаковій фазі [15, 16].

Експериментальні дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту Малокомишевахського родовища; апаратура, методика експериментів, результати дослідження та їх аналіз

Дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту проведено з використанням приладу 92X Spectrum Master (детектор GEM-3085) з програмним забезпеченням A34-B1 v.035 (MINIGAM 11) [17]. В якості вимірювальної кювети використовували посудину Марі-неллі, об'ємом 1,0 літр і зовнішніми габаритами $d = 140$ мм; $h = 110$ мм. Обробку спектру, ідентифікацію піків, визначення відносної похибки скоригованих площин піків у спектрі проби та фоновому спектрі, а також розрахунок ефективної питомої активності радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоізо-топу $^{40}_{19}\text{K}$ виконували в автоматичному режимі з подальшим аналізом звіту про проміжні розрахунки [13, 17].

У відповідності до норм радіаційної безпеки України (НРБУ-97) ефективна питома активність ($A_{\text{еф}}$), що являє собою суму радіоактивності двох радіонуклідів (Ra та Th) і одного радіоактивного ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$, що розрахована за виразом [15, 16]

$$A_{\text{еф}} = 0,085 \cdot A_{^{40}_{19}\text{K}} + A_{^{226}_{88}\text{Ra}} + 1,31 \cdot A_{^{232}_{90}\text{Th}}$$

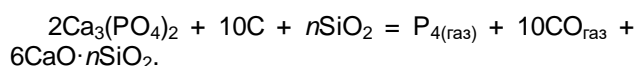
не має перевищувати 370 Бк/кг для I класу рівня дії та 740 Бк/кг – для класу II. За нормами законних країн для оцінки придатності (безпеки) матеріалів у технологічній практиці прийнято наступний оціночний критерій: радіоактивність ізотопу $^{226}_{88}\text{Ra}$ має бути нижче 120 Бк/кг [16].

CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
30,91	17,00	34,30	5,05	1,72	2,45

У системі CaO – P₂O₅ утворюється низка фосфатів (рис. 2). Найбільш термодинамічно міцними з них є трифосфат кальцію 3CaO·P₂O₅ з температурою плавлення 1700 °С. Зміна енергії Гіббса сполуки 3CaO·P₂O₅ описується рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = -4123800 - 236T \text{ Дж/моль.}$$

Процес відновлення фосфору з ортофосфату кальцію вуглецем у загальному вигляді може бути наведений сумарною реакцією:



У земній корі калію міститься 2,41 %. Калій поданий двома стабільними ізотопами: $^{39}_{19}\text{K}$ (вміст у природній суміші ізотопів 93,259 %), $^{41}_{19}\text{K}$ (6,729 %) і радіоактивним ізотопом $^{40}_{19}\text{K}$ (0,012 %) з періодом напіврозпаду ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ років). При відносно невисокому вмісті радіоактивного ізотопу $^{41}_{19}\text{K}$ в природній суміші його вміст у земній корі сягає $0,012 \times 2,41 = 0,0289$ %, що істотно вище кларків $^{226}_{88}\text{Ra}$ та $^{232}_{90}\text{Th}$.

Результати дослідження ефективної питомої активності природних радіонуклідів фосфориту Малокомишевахського родовища та їх аналіз [17]. За наведеною вище методикою з використанням приладу 92X Spectrum Master визначено рівень ефективної питомої активності ($A_{\text{еф}}$) природних радіонуклідів проби фосфориту. Встановлено, що ефективна питома активність радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$ та $^{232}_{90}\text{Th}$ склала 385 Бк/кг і 25 Бк/кг, відповідно, а ізотопу $^{40}_{19}\text{K}$ – 310 Бк/кг. Величина

$A_{\text{еф}}$ проби з пласта фосфориту склала 440 Бк/кг, що належить до II класу рівня дії для подібних видів сировини. Згідно з НРБУ-97 сировина, що належить до II класу рівня дії, може бути використана для промислового будівництва та будівництва доріг. Оскільки електроплавка на ферофосфор відбувається з загальним зниженням маси оксидів (порівнюючи з їх вмістом у вихідній шихті), в результаті протікання відновлювальних процесів слід чекати концентрування радіоактивних елементів у шлаковій фазі. У зв'язку з цим нижче розглянуто, взагалі, поведінку радіоактивних елементів при відновлюванні фосфориту вуглецем.

Як відзначалось вище, фосфорит являє собою суміш апатиту та інших фосфатів з карбонатами, піском або глиною. За даними валового хімічного аналізу проба фосфориту ділянки “Перемога” мала такий хімічний склад (% мас.):

Ендотермічний ефект цієї реакції при 1600 °С дорівнює 1455,47 кДж/моль.

Наявність кремнезему в фосфористій руді (або введення його з кислим флюсом) підвищує ступінь відновлювання фосфору [18]. При введенні до шихти заліза (сталева стружка, окалина) відновлений фосфор розчиняється в залізівуглецевому розплаві з утворенням ферофосфору.

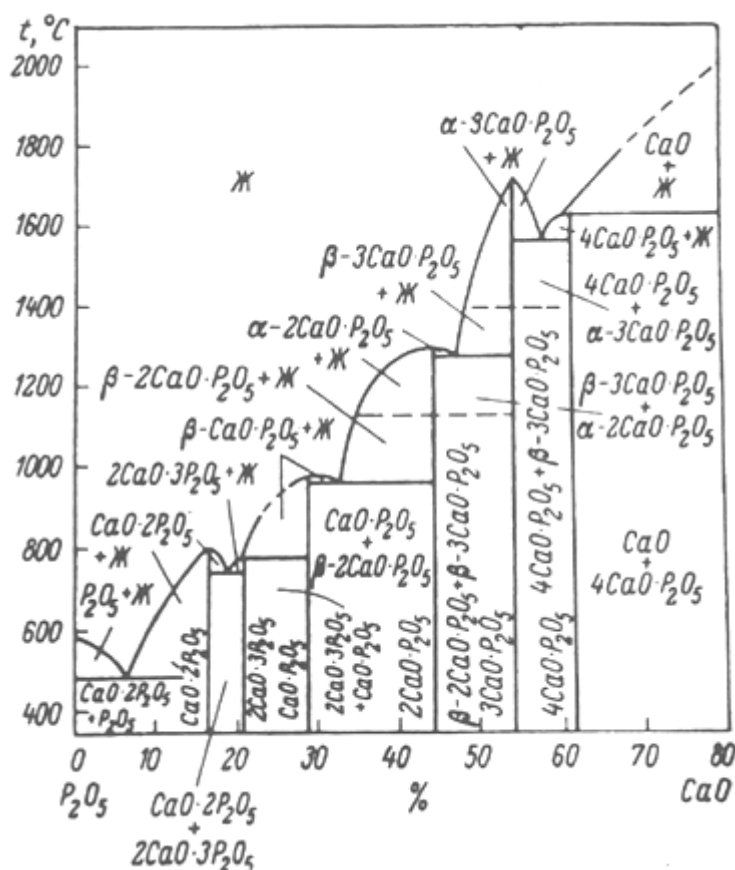


Рисунок 2. Діаграма стану системи $P_2O_5 - 80\% \text{ CaO}$, отримана шляхом об'єднання діаграми Трьомеля та Хілла, Фауста та Рейнольда [18]

Висновки

1. Враховуючи той факт, що уран може концентруватись у фосфоритах (апатитах), вперше проаналізована ефективна питома активність рудних та нерудних природних мінералів.

2. Відповідно до нормативного документу "Норми радіаційної безпеки України" (НРБУ-97) ефективна питома активність природних радіонуклідів у мінеральних рудах являє собою суму радіоактивності двох радіонуклідів $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{232}_{90}\text{Th}$ і радіоактивного ізотопу калію $^{40}_{19}\text{K}$.

3. Найбільшу радіоактивність мають кислі види гірських порід, які вміщують у собі $\sim 3,5 \cdot 10^{-4} \% \text{ U}$ та; $1,8 \cdot 10^{-3} \% \text{ Th}$, а найменшу – ультра основні, тобто $3 \sim 3,4 \cdot 10^{-7} \% \text{ U}$ та $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \% \text{ Th}$.

4. Радіоактивні елементи містяться в більшості акцесорних мінералах, таких як циркон $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})(\text{PO}_4)$ та інші.

5. Встановлено, що високі концентрації радіоактивних елементів (та для порівняння кальцію) з молекулярним киснем.

6. Підтверджено, що термодинамічна міцність ThO_2 близька з аналогічною величиною CaO , а RaO нижче, ніж ThO_2 . При відновленні фосфоритів оксиди ThO_2 , RaO та урану переважно повинні концентруватись у шлаковій фазі, яка має кислий характер.

7. Радіоактивність природних радіонуклідів у фосфориті Малокомишевахського родовища $^{226}_{88}\text{Ra}$ і $^{232}_{90}\text{Th}$ складає 385 Бк/кг та 25 Бк/кг, відповідно, а ізотопу калію $^{40}_{19}\text{K} \approx 310 \text{ Бк/кг}$, а розрахована ефективна питома активність природних радіонуклідів фосфориту складає 440 Бк/кг, що відповідає II класу рівня впливу для подібних видів сировини.

Бібліографічний опис

1. Мінеральні ресурси України та світу / Ю.І.Третьяков, В.І.Мартинюк, А.Г.Суботін та ін. – К.: Геоінформ України, 2007. – 560 с.
2. Свідовий Б.С., Захарко Я.М., Попович О.Р. Перспектива застосування фосфоритів фосфорних родовищ України для виробництва мінеральних добрив.
Lviv Polytech National Univeps Institute Repository <http://ena.lp.edu.ua>

3. Рудий М.Г. Мінерально-сировинна база агорудри на території Харківської області // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна. Серія: Геологія. Географія. Екологія. – Вип. 47. – С. 56 – 63.
4. Andrii Proidak, Mykhailo Gasyk, Jurii Proidak. Research info phosphate mineral composition and waste phosphorite ore. Mining of Mineral Deposits. Volume 15 (2021), Issue 1, 96 – 102. <https://doi.org/10.33271/mining15.01.096>.
5. Shuai Li, lie Zhang, Huaifa Wang, Caili Wang. Geochemical Characteristics of Dolomitic Phosphorite Containing Rare Earth Elements and Its Weathered Ore. Minerals, 2019, 9(7), 416; <https://doi.org/10.3390/min9070416>.
6. Patric Zhang. Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources, Procedia Engineering, Volume 83, 2014, pages 37 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>.
7. Baturin G.N., Kochenov A.V. Uranium in Phosphorites Lithology and Mineral Resources. Volume 36, p. 303 – 321 (2001).
8. Ibrahim H. Zidan Environmental assessment of natural radioactivity in Mahamid phosphorite and the related phosphorite fertilizers, International Journal of Environment, Volume: 08 / Issue:03 / July – Sept / 2019, Pages: 171:179. DOI: 10.36632/ije/2019.8.3.3
9. Харингтон Ч. Технология производства урана / Ч.Харингтон, А.Рюэле; пер. с англ. – М.: Госиздат литературы в области атомной науки и техники, 1961. – 586 с.
10. Основы металлургии: коллективная монография: Том V. Глава 1. Уран и радий. – М.: Металлургия, 1968. – 630 с.
11. Кубашевский О. Металлургическая термехимия / О.Кубашевский, С.Б.Олкокк; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
12. Волуев Н.П. Радиологическая обстановка на предприятиях черной металлургии / Н.П.Волуев // Сталь. – 1995. – № 11. – С. 70 – 72.
13. Исследование концентрирования естественных радионуклидов шихтовых материалов в шлаках выплавки ферросилиция / М.И.Гасик, В.Л.Зубов, А.Н.Овчарук, В.В.Билаш // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – № 1. – С. 26 – 29.
14. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: ГНПП “Системные технологии”, 2002. – 704 с.
15. Норми радіаційної безпеки (НРБУ-97): (Державні гігієнічні нормативи ДГН 6.6.1–6.5.001–98) / Київ: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 125 с.
16. Гасик М.И., Куцин В.С. Экспериментальные исследования естественной радиоактивности шихтовых материалов для выплавки ферросиликомарганца и распределение радиоизотопов между продуктами плавки // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 1. – С. 30 – 33.
17. Естественная радиоактивность фосфоритов украинских месторождений как сырья для выплавки феррофосфора / М.И.Гасик, А.Ю.Пройдак, О.И.Поляков, Н.Г.Рудой, В.В.Билаш. – Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – № 2. – С. 15 – 18.
18. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.

Reference

1. Mineral resources of Ukraine and the world / Yu.I.Tretyakov, V.I.Martynyuk, A.G.Subotin and others. - K.: Geoin-form of Ukraine, 2007. - 560 p.
2. Svidov B.S., Zakharko Y.M., Popowych O.R. The prospect of using phosphorites from phosphorus deposits of Ukraine for the production of mineral fertilizers. Lviv Polytech National Univeps Institute Repository <http://ena.lp.edu.ua>
3. Rudy M.G. Mineral and raw material base of agro-ore on the territory of Kharkiv region // Bulletin of Kharkiv National University named after V.N. Karazina. Series: Geology. Geography. Ecology. - Issue 47. – P. 56 – 63.
4. Andrii Proidak, Mykhailo Gasyk, Jurii Proidak. Research info phosphate mineral composition and waste phosphorite ore. Mining of Mineral Deposits. Volume 15 (2021), Issue 1, 96 – 102. <https://doi.org/10.33271/mining15.01.096>.
5. Shuai Li, lie Zhang, Huaifa Wang, Caili Wang. Geochemical Characteristics of Dolomitic Phosphorite Containing Rare Earth Elements and Its Weathered Ore. Minerals, 2019, 9(7), 416; <https://doi.org/10.3390/min9070416>.
6. Patrick Zhang. Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources, Procedia Engineering, Volume 83, 2014, pages 37 – 51. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.010>.
7. Baturin G.N., Kochenov A.V. Uranium in Phosphorites Lithology and Mineral Resources. Volume 36, p. 303 – 321 (2001).

8. Ibrahim H. Zidan Environmental assessment of natural radioactivity in Mahamid phosphorite and the related phosphorite fertilizers, *International Journal of Environment*, Volume: 08 / Issue: 03 / July – Sept / 2019, Pages: 171:179. DOI: 10.36632/ije/2019.8.3.3
9. Harington Ch. Uranium production technology / Ch. Harington, A. Ruyele; trans. with English - M.: Gosizdat literatury v oblasti atomic nauki i tekhniki, 1961. - 586 p.
10. Fundamentals of metallurgy: collective monograph: Volume V. Chapter 1. Uranium and radium. - M.: Metallurgy, 1968. - 630 p.
11. Kubashevsky O. Metallurgical thermochemistry / O. Kubashevsky, S. B. Olcock; trans. with English - M.: Metallurgy, 1982. - 392 p.
12. Voluev N.P. Radiological situation at enterprises of ferrous metallurgy / N.P. Voluev // *Steel*. – 1995. – No. 11. – P. 70 – 72.
13. Investigation of the concentration of natural radionuclides of charge materials in the slags of ferrosilicon smelting / M.I. Gasyk, V. L. Zubov, A. N. Ovcharuk, V. V. Bylash // *Metallurgical and mining industry*. – 2001. – No. 1. – P. 26 – 29.
14. Zubov V.L., Gasyk M.I. Electrometallurgy of ferrosilicon. - Dnipropetrovsk: GNPP "System Technologies", 2002. - 704 p.
15. Standards of radiation safety (NRBU-97): (State hygienic standards of DGN 6.6.1–6.5.001–98) / Kyiv: Polygraphy Department of the Ukrainian State Sanitation Center of the Ministry of Health of Ukraine, 1997. – 125 p.
16. Hasyk M.I., Kutsyn V.S. Experimental studies of natural radioactivity of charge materials for ferrosilico-manganese smelting and distribution of radioisotopes among smelting products // *Metallurgical and mining industry*. – 2012. – No. 1. – P. 30 – 33.
17. Natural radioactivity of phosphorites from Ukrainian deposits as raw materials for ferrophosphorus smelting / M.I. Hasyk, A.Yu. Proydak, O.I. Polyakov, N.G. Rudoi, V.V. Bylash. - *Metallurgical and mining industry*. – 2009. – No. 2. – P. 15 – 18.
18. Hasyk M.I., Lyakishev N.P., Emlyn B.I. Theory and technology of production of ferroalloys. - M.: Metallurgy, 1988. - 784 p.

Горобець А.П.

Дослідження іонного складу хромошпінеліду під час відновлювальної електроплавки рудної сировини

Gorobets A.P.

Research of the ion composition of chromspinelide during recovery electric melting raw materials

Мета. Прогнозування змін складу хромошпінеліду впродовж відновлювального процесу виплавки хромистих феросплавів.

Методика. Аналіз хіміко-мінералогічної структури хромових руд з позицій іонного складу оксидних систем.

Результати. Виконані розрахунки розподілу катіонів в складі хромошпінеліду хромової руди та техногенними продуктами його відновлення під час виплавки високовуглецевого ферохрому.

Наукова новизна. Узагальнено механізм твердофазного відновлення хромошпінеліду як результат комплексної участі хімічної реакції та дифузійних масопотоків катіонів.

Практична значимість. Закономірності зміни катіонного складу хромошпінеліду в умовах відновлювального процесу з формуванням металевих і шлакової фаз визначають технологічні параметри виплавки хромистих феросплавів.

Ключові слова: хромоваруда, хромошпінелід, кристалохімічна структура, відновлювальний процес, катіонний склад, шлакова фаза

Purpose. to predict changes in the composition of chromspinelide during the renewable process of melting of chromium ferroalloys.

Methodology. analysis of the chemical and mineralogical structure of chromium ores from the standpoint of ionic composition of oxide systems.

Results: calculations of cations in chromoshpindelide chromoshpindelide and technogenic products of its recovery during smelting of high carbon ferrochrome were performed.

Scientific novelty. the mechanism of solid -phase recovery of chromoshpinelid as a result of a complex participation of chemical reaction and diffusion mass reflections of cations.

Practical significance. patterns of change in the cation composition of chromoshpindelide in the conditions of the renewable process with the formation of metal and slag phases determine the technological parameters of smelting chromium ferroalloys.

Keywords: chrome ore, chromoshpindelide, crystallochemical structure, restorative process, cationic composition. Slag phase

Вступ. В структурі феросплавної металопродукції значний сегмент займає крупнотоннажне виробництво сплавів марганцю, хрому і кремнію, причому частина високовуглецевих марок ферохрому складає 47% у зазначеній групі феросплавів [1]. Виробництво широкого асортименту марок високовуглецевого ферохрому ґрунтується на процесі відновлювання вуглецем хрому з хромовміщуючої руди з вмістом Cr_2O_3 від 35 до 55%.

Аналіз літературних даних. Багатопланові дослідження технології та якості хромистих феросплавів орієнтовані на виявлення взаємозв'язку показників процесів і типів хромовміщуючої руди, яка застосовується. Практично в усіх родовищах хромових руд рудний мінерал представлений хромовміщуючою шпінеллю $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}^*(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ [3]. Аналіз результатів наукових досліджень і виробничо-технічної інформації свідчить, що хромітові руди, які використовують в різних країнах, суттєво відрізняються кристалохімічною природою хромошпінелідів, катіонним складом мінеральної зв'язки, яка цементує зерна хромошпінелідів.

Методика. Для виробництва високовуглецевого ферохрому карботермічним методом і низьковуглецевого ферохрому силікотермічним способом дуже важливими показниками є поряд з валовим

хімічним складом руди, з абсолютним вмістом Cr_2O_3 , відношеннями $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ще й кристалохімічна структура хромошпінелідів, цементауючої хромошпінелід зв'язки, катіонний розподіл елементів по тетра- й октаедричним позиціям. Вказані структурні особливості будови хромошпінелідів визначають металургійні властивості руд, які переробляють (міцність, стійкість до теплового руйнування та здатність хромовміщуючих руд до відновлення та ін.) і значною мірою визначають можливості керування технологічними параметрами виплавки хромистих феросплавів і економічними показниками виробництва.

Природні хромовміщуючі мінерали промислових руд мають загальну назву хромошпінеліди і в першому приближенні можуть бути представлені кристалохімічною формулою AB_2O_4 , де А – двовалентні катіони в тетраедричних позиціях кубічної решітки хромошпінелідів, В – трьохвалентні катіони, які займають октаедричні позиції. В залежності від виду катіонів B^{3+} класифікують наступні типи шпінелей, які вміщують [4,9]:

Al^{3+} – шпінель $\text{MgO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, герценіт $\text{FeO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, ганіт $\text{ZnO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, галаксит $\text{MnO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$;

Fe^{3+} – магнітоферит $\text{MgO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{FeO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$;

Cr^{3+} –магнезіохроміт $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$,
хроміт $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$;

Ti^{4+} –ульвошпінель $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

Елементарна комірка з просторовою групою $\text{Fd}3\text{m}$ містить 8 формульних одиниць AB_2O_4 ($\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$). В цій елементарній комірці 32 атоми кисню створюють кубічну дуже щільну упаковку, яка вміщує 64 тетраедричні й 32 октаедричні позиції. З 96 катіонних позицій на елементарну комірку лише 24 потрапляє в цю гранецентровану кубічну комірку. У випадку, коли катіони A^{2+} займають тетраедричні, а катіони B^{3+} октаедричні позиції, такі шпінелі класифікуються як нормальні шпінелі. Відомі шпінелі із зверненням (інверсним) розташуванням катіонів, для яких характерно розташування катіонів A^{2+} в октаедричних позиціях, а частина катіонів B^{3+} займає також і октаедричні позиції. Ряд шпінелей мають зміщене розташування катіонів A^{2+} і B^{3+} по катіонним позиціям, внаслідок чого вони класифікуються як зміщені [4].

Нормальні та звернені (інверсні) розташування катіонів в природних шпінелях є межею. Тому загальна формула шпінелей може бути представлена у вигляді $(\text{B}_x\text{A}_{1-x})_{\text{тетр.}}(\text{A}_x\text{B}_{2-x})_{\text{окт.}}\text{O}_4$, де x – може змінюватися від 0 до 1, або в кінцевому члені (як функція температури), або в твердому розчині (як ізотермічна функція складу). При $x=0$ шпінель є ідеально нормальною, при $x=1$ – ідеально зверненою (інверсною).

Для вирішення ряду практичних завдань технологія виплавки ферохромових сплавів дуже важливим є прогнозування можливості входження того чи іншого катіону в кристалохімічну структуру хромошпінелідів. З мінералогічної літератури відомо, що в структуру шпінелі можуть входити метали з катіонним радіусом в межах 0,044-0,1 нм. Оскільки $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,039$ нм, а $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,106$ нм, тому катіони Si^{4+} і Ca^{2+} теоретично не можуть входити в кристалічну решітку шпінелі. Всі відомі природні хромошпінеліди представляють не крайні члени ряду шпінелей, а тверді розчини наведених вище серій, які в залежності від їх складу і температури можуть розпадатися з утворенням кінцевих членів цього ряду шпінелей.

Діючи технічні умови на хромітову руду й концентрати регламентують всіст базового оксиду Cr_2O_3 , супутніх мінеральних фаз, вміщуючих SiO_2 , P , S , і відношення $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. В аспекті розвиваємого підходу до оцінки металургійної цінності хромітових руд для виплавки високо- й низьковуглецевого ферохрому дуже суттєвим критерієм якості хромітів повинні бути показники відношень MgO/FeO і $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При цьому важливим фактором є не тільки валовий вміст вказаних оксидів у сировині, але й їх частки в складі хромошпінелідів. В ряду публікацій було звернено увагу на негативний вплив високомагнезійних руд на хід процесу і техніко-економічні показники виплавки високовуглецевого ферохрому.

Накопичений науковий арсенал недостатньо використовується технологами ферохромового виробництва для розвитку механізмів відновлення хромошпінелідів.

Отриманий традиційними методами аналізу хімічний склад валових вмістів оксидів у хромошпінеліди не може повною мірою відтворювати хімізм і спрямованість мінеральних і фазових перетворень у ході відновлювальних процесів і шлакоутворення.

У раніше опублікованих роботах [5, 6], у дослідженнях закордонних авторів [7, 8] питання відновлення хромошпінелідів вивчалися в аспекті традиційної термохімії реакції взаємодії оксидів заліза й хрому з вуглицем з доповненням цих даних результатами петрографічних досліджень.

Із числа виконаних нових досліджень заслуговує на увагу підхід до дослідження механізму відновлення природного хроміту (хромошпінеліду), в аспекті балансу розподілу катіонів між тетра- і октаедричними позиціями в структурі решітки хромошпінеліду [7]. Засновані на концепції незмінності структури шпінелі під час відновлення хроміту, проведені дослідження й розрахунки свідчать про визначальний вплив механізму хімічної дифузії іонів до межі міжфазної взаємодії. Різностямованний масоперенос іонів (дифузія Fe^{2+} , Cr^{3+} до поверхні реагуючої з відновлювачем частки хромошпінеліду, Cr^{2+} і Al^{3+} - до центру частки, дифузія кисню й магнію і їх видалення з поверхні частки) на заключній стадії відновлення забезпечує появу в продуктах реакції шпінелі нестехіометричної сполуки, залізохромістих карбідів і периклазу.

Результати дослідження. З метою уточнення механізму відновлення хромітової руди, формування первинних і кінцевих шлаків при виплавці високовуглецевого ферохрому виконані дослідження "реліктів" хромової руди, витягнутих зондом з ванни рудовідновлювальної печі (із зони на межі розділу фаз рідкий високовуглецевий ферохром - рудний шар (рідкий шлак та "релікти" шматкової руди).

Виконаний петрографічний аналіз структури "реліктів" виявив у них розтріскування зерен хромошпінеліду, взаємодію зерен з силікатною зв'язкою, наявність корольків металу й сульфідів, розвиток пористої структури рудного зерна. Визначене методом стереографічної металографії (планіметрія) кількість цементної зв'язки на основі серпентину у вихідній руді склало в середньому 18% об'ємної кількості силікатної зв'язки в «реліктах» - 23...28% об'ємної кількості. Для уточнення механізму розподілу катіонів у структурі хромошпінеліду в ході відновлення, валові хімічні склади руди й "реліктів" (табл.1, чисельник) були перелічені з урахуванням положення про розмірну й енергетичну заборону входження катіонів Ca й Si ; у решітку структури хромошпінеліду й присутності оксидів кремнію й кальцію в складі силікатного цементу зв'язування (табл.1, знаменник).

Таблиця 1

Хімічний склад хромошпінеліду і зв'язки вихідної руди та реліктів, % мас.

Матеріал	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO/Al ₂ O ₃
Руда: хромошпінелід (зразок 1)	<u>15,3</u> 15,1	<u>12,1</u> 12,0	<u>64,1</u> 63,5	<u>9,40</u> 9,3	<u>0,2</u> ---	<u>Сп</u> ---	<u>1,62</u> 1,62
Силікатна цементна зв'язка	41,1	4,1	9,6	3,4	39,8	0,2	
Релікт (зразок 2)	<u>57,9</u> 60,0	<u>3,0</u> 3,3	<u>16,8</u> 18,5	<u>16,5</u> 18,1	<u>3,3</u> ---	<u>2,4</u> ---	<u>3,50</u> 3,31
Релікт (зразок 3)	<u>63,2</u> 64,8	<u>3,9</u> 4,2	<u>10,2</u> 11,0	<u>18,6</u> 20,0	<u>3,0</u> ---	<u>1,7</u> ---	<u>3,39</u> 3,24

У табл. 2 представлені результати розрахунків розподілу катіонів у структурі решітки $A_8B_{16}O_{32}$. Кількість катіонів A^{2+} і B^{3+} в елементарній комірці хромошпінеліду розраховане по співвідношеннях:

$$(n_i/n_0) \cdot 32 = x_i^{\text{факт.}}, \quad (1)$$

$$x_i^{\text{факт.}} \cdot 24 / \sum_{i=1}^{i=n} x_i^{\text{факт.}} = x_i^{\text{расч.}}, \quad (2)$$

де n_i – мольні частки елементів; $x_i^{\text{факт.}}$ – кількість катіонів у шпінеліді; $x_i^{\text{расч.}}$ – кількість катіонів, відповідне до структури $A_8B_{16}O_{32}$.

Співмножник $24 / \sum_{i=1}^{i=n} x_i^{\text{факт.}}$, характеризує ступінь заповнення катіонами 24 позиції решітки, а обчислювальна процедура (2) переслідує привести фактичний склад структури, що має викривлення через заміщення частини катіонів у тетра- і октаедричних позиціях, до ідеального розподілу за схемою $A_8B_{16}O_{32}$.

Таблиця 2

Визначення мольного складу рудного хромошпінеліду, «реліктів» і розподіл катіонів у їх структурі

Показник	Зразок	Елемент					Σ катіонів
		Mg	Fe	Cr	Al	O	
Масова частка елемента, p_i	1	9,10	9,33	43,44	4,82	33,31	
	2	36,17	2,56	12,65	9,39	39,23	
	3	39,07	3,26	7,52	10,38	39,77	
Мольна доля елемента, n_i	1	0,101	0,045	0,230	0,049	0,573	
	2	0,325	0,009	0,053	0,075	0,535	
	3	0,343	0,012	0,030	0,082	0,531	
Кількість молів елемента, яка припадає на 1 моль кисню, $x_i (n_i/n_0)$	1	0,176	0,078	0,401	0,085		
	2	0,607	0,016	0,099	0,140		
	3	0,645	0,022	0,056	0,154		
Кількість катіонів, які входять у структуру з 32 атомами кисню, $x_i^{\text{факт.}}$ $n_i/n_0 \cdot 32$	1	5,632	2,496	12,832	2,720		23,680
	2	19,424	0,512	3,168	4,480		27,584
	3	20,640	0,704	1,792	4,928		28,064
Кількість катіонів, які входять у структуру $A_8B_{16}O_{32}$, $x_i^{\text{расч.}}$	1	5,70	2,53	13,00	2,76		24
	2	16,90	0,44	2,75	3,89		24
	3	17,65	0,60	1,53	4,21		24
Структурна формула	1	$(Mg_{5,70} Fe_{2,53})(Cr_{13,00} Al_{2,76}) O_{32}$					
	2	$(Mg_{16,90} Fe_{0,44})(Cr_{2,75} Al_{3,89}) O_{32}$					
	3	$(Mg_{17,65} Fe_{0,60})(Cr_{1,53} Al_{4,21}) O_{32}$					

Розрахункові формули катіонного складу свідчать про відповідність структури вихідної руди будові решітки шпінеліду і її суттєвому викривленню впродовж розвитку відновлювальних процесів: число катіонів (зразки 2, 3) у тетраедричних позиціях значно перевищує енергетично дозволених 8 позицій в упорядкованих структурах шпінелі.

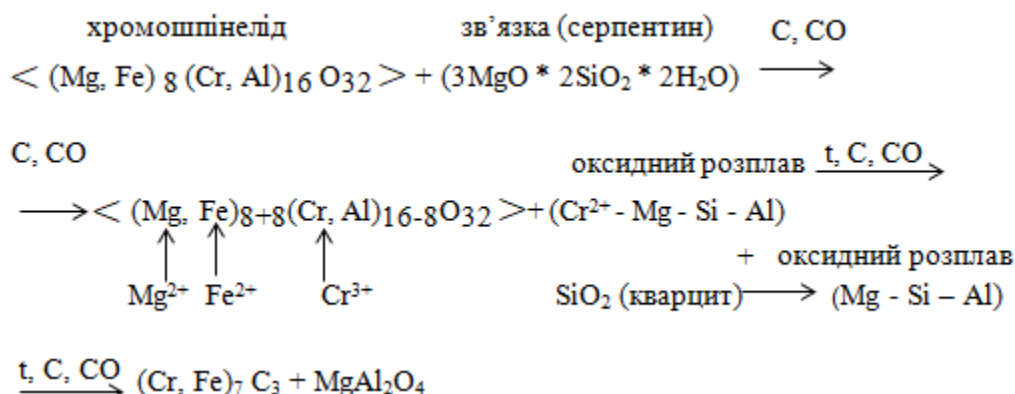
Оскільки внутрішньокристалічний розподіл катіонів цілком визначається структурною впорядкованістю, то розрахунковий катіонний розподіл не

дозволяє вважати матеріал проб 2, 3 реліктами вихідної рудної сировини. Інакше кажучи, вони являють собою продукт фізико-хімічної взаємодії в процесі відновлення, впливу температури й часткового розчинення рудного зерна хромової руди в шлаковому розплаві, що утворюється.

Аналіз розподілу катіонів по структурних позиціях свідчить про дифузію іонів Fe, Cr з решітки шпінеліду, деякому підвищенню вмістів Al^{3+} в октаедричних позиціях і значним, понадможливим

Викладений механізм перерозподілу катіонів у структурі шпінелі є характерним для більшості геохімічних систем з перевагою перехресного механізму дифузії, коли в силу концентраційного градієнта дифузія катіонів одного типу приводить до дифузії інших катіонів з метою збереження постійного об'єму комірки кристалохімічної решітки або збереження електронейтральності. У ході віднов-

Розподіл катіонів по структурних позиціях у хромошпінеліті, контрольований дифузійними процесами, підкоряється тим же загальним законам, що й розподіл елементів між співіснуючими мінеральними фазами в продуктах плавки.



Висновок. З позицій складу хромітових руд узагальнені дані по кристалохімічній будові хро-

Бібліографічний опис

1. Сталь на рубеже столетий. Колл. авторов. / Под науч. ред. Ю.С.Карабасова. М: «МИСИС», 2001. 664 с.
2. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов : учебник для вузов. М: Металлургия, 1988. 784 с.
3. Хромиты СССР : в 2 т. / Под ред. акад. А.Е.Ферсмана и А.Г.Бетехтина ; М. Л. АН СССР, 1937. Т.1. 306 с.
4. Ягодзинский Г. Кристаллографические аспекты нестереохимии шпинелей. В кн. : Проблемы нестереохимии. М: Металлургия, 1975. С. 151-201.

5. Кадарметов Х.Н. Шлакообразование при восстановлении хромовых руд. Изв. вузов. Чер. мет. 1975. № 6. С. 32-36.
6. Морозов А.Н., Лисняк С.С., Беликов А.М. Изменение состава и структуры хромистых руд // Сталь, 1963, №2. С.137-139.
7. Soykan O., Eric R.H., King R.P. The mechanism of reduction the nature chromite at 1416°C // Met. Transactions "B", 1991, v.22, №2, p. 53-63.
8. Freer R., O'Reilly W. The diffusion of Fe²⁺ ions in spinels with relevance to the process of maghemitization // Mineral. Magazine, 1980, 43, p. 889-899.
9. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Чуфаров Г.И. и др. М.: Металлургия, 1970. 400 с.

References

1. Stal na rubezhe stoletiy. Koll. avtorov. / Pod nauch. red. Yu.S.Karabasova. M: «MYSYS», 2001. 664 s.
2. Hasyk M.Y., Liakyshev N.P., Emlyn B.Y. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov : uchebnyy dlya vuzov. M: Metallurhiya, 1988. 784 s.
3. Khromyты SSSR : v 2 t. / Pod red. akad. A.E.Fersmana y A.H.Betekhtyna ; M. L. AN SSSR, 1937. T.1. 306 s.
4. Iahodzynskiy H. Krystallofizicheskiye aspekty nestereokhymyy shpynelei. V kn. : Problemy nestereokhymyy. M: Metallurhiya, 1975. S. 151-201.
5. Kadarmetov Kh.N. Shlakoobrazovanye pry vosstanovlenyy khromovykh rud. Yzv. vuzov. Cher. met. 1975. № 6. S. 32-36.
6. Morozov A.N., Lysniak S.S., Belykov A.M. Yzmenenye sostava y struktury khromystykh rud // Stal, 1963, №2. S.137-139.
7. Soykan O., Eric R.H., King R.P. The mechanism of reduction the nature chromite at 1416°C // Met. Transactions "B", 1991, v.22, №2, p. 53-63.
8. Freer R., O'Reilly W. The diffusion of Fe²⁺ ions in spinels with relevance to the process of maghemitization // Mineral. Magazine, 1980, 43, p. 889-899.
9. Termodynamika protsessov vosstanovleniya okyslov metallov / Chufarov H.Y. y dr. M.: Metallurhiya, 1970. 400 s.

УДК 661.68:669

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.03>

Дерев'яно І.В., Жаданос О.В.

Дослідження теплоенергетичних процесів виробництва карбіду кремнію в печі опору

Derevyanko I.V., Zhadanos O.V.

Research of thermal energy processes during silicon carbide production in the resistance furnace

Мета. Карбід кремнію є одним з найважливіших штучних неорганічних матеріалів, який широко використовується для виробництва абразивних інструментів, високотемпературних нагрівачів, вогнетривкої кераміки та в металургії. Основна маса карбіду кремнію виробляється у печах опору. Однією з проблем процесу виробництва карбіду кремнію є недостатній моніторинг теплового стану робочого простору печі, що не завжди дозволяє вибрати раціональні електричні режим роботи і, відповідно, отримувати матеріал відповідної якості. Одним із методів вирішення проблеми є комп'ютерне моделювання теплового стану печі опору. Тому метою даної роботи є розробка комп'ютерної моделі теплового стану реакційної зони печі опору, що надалі дозволить розробити технологічні рекомендації щодо режимів ведення процесу отримання карбіду кремнію. Також розробка математичної моделі динаміки теплового стану печі опору відкриває нові можливості задля вдосконалення існуючих систем автоматизованого управління, що є дуже важливим з точки зору реалізації парадигми Індустрія 4.0 на підприємствах гірничо-металургійного комплексу України.

Методика. Розроблено теплофізичну модель процесу виробництва карбіду кремнію в печі опору. Методом кінцевих різниць виконано розрахунок динаміки теплового стану робочої зони печі.

Результати та наукова новизна. На підставі результатів моделювання визначено розміри зон утворених продуктів вуглецевотермічного відновлення кремнезему за рахунок тепла, що виділяється при пропусканні електричного струму через kern печі, визначений температурний фронт протікання відновлювальних реакцій.

Практична цінність. Розроблена модель дозволить оцінити вплив динаміки потужності, що підводиться, на розміри зон продуктів відновлення, отримати аналітичні залежності зміни теплового стану реакційної зони печі та надалі розробити технологічні рекомендації щодо ведення процесу виробництва карбіду кремнію та вдосконалення автоматизованої системи управління печі. Запропоновано структуру управління тепловим режимом печі опору та управляючого обчислювального комплексу на базі техніки фірми Siemens.

Ключові слова. Карбід кремнію, піч опору, теплофізична модель, температурні зони, фронт відновлювальних реакцій, вторинні матеріали, автоматизована система управління

Abstract

The goal. Silicon carbide is one of the most essential artificial inorganic materials widely used to produce abrasive instruments, high-temperature heaters, fireclay ceramics, and metallurgy. The most amount of silicon carbide produces in the resistance furnaces. One of the issues of the silicon carbide production process is the lack of supervisory of thermal state in the furnace working space, which does not always allow for select rational electrical modes and accordingly get the material of appropriate quality. One of the methods to solve this issue is computer modeling the thermal state of the resistance furnace. Therefore, the goal of this research is the development of a computer model of the thermal state in the reaction zone of the resistance furnace, that further allows the development of technological recommendations concerning modes of conducting the process of obtaining silicon carbide. In addition, the development of a mathematical model of the dynamics of the thermal state of the resistance furnace opens up new opportunities for improving the existing automated control systems, which is very important from the point of view of the implementation of the Industry 4.0 paradigm at the enterprises of the mining and metallurgical complex of Ukraine.

Methodology. The thermophysical model of the silicon carbide production process in the resistance furnace was developed. By finite difference method, the dynamics of the thermal state of the reaction zone in the furnace are computed.

Results and scientific novelty. Zones of the existence of products of carbothermic reduction of silica due to the heat generated when an electric current is passed through the furnace core are sized up by results of modeling, and the temperature front of the progress of the reductive reactions was detected.

Practical value. The developed model allows for evaluating the influence of supplied power dynamics on the reduction products size zones, obtaining the analytical dependences of changes in the thermal state of the reaction furnace zone, and thereafter developing the technological recommendations concerning silicon carbide production process performance and improvements for the furnace automated control system. The structure of control of the thermal modes of the resistance furnace and the control computer complex based on Siemens technology is proposed.

Keywords. Silicon carbide, resistance furnace, thermophysical model, temperature zones, front of reducing reactions, secondary materials, automated control system

Вступ. Карбід кремнію є одним з найважливіших штучних неорганічних матеріалів, який широко використовується для виробництва абразивних інструментів, високотемпературних нагрівачів, вогнетривкої кераміки та металургії [1]. Більшість виробленого світовою промисловістю карбіду крем-

нію отримують способом, запропонованим Ачесоном наприкінці позаминулого століття [2]. Сутність способу полягає у вуглецевотермічному відновленні кремнезему за рахунок джоулевого тепла, що виділяється при проходженні електричного струму через kern печі. Принципова схема самохі-

Дерев'яно І.В.,	
Жаданос О.В.	

дної печі опору представлена рис. 1.

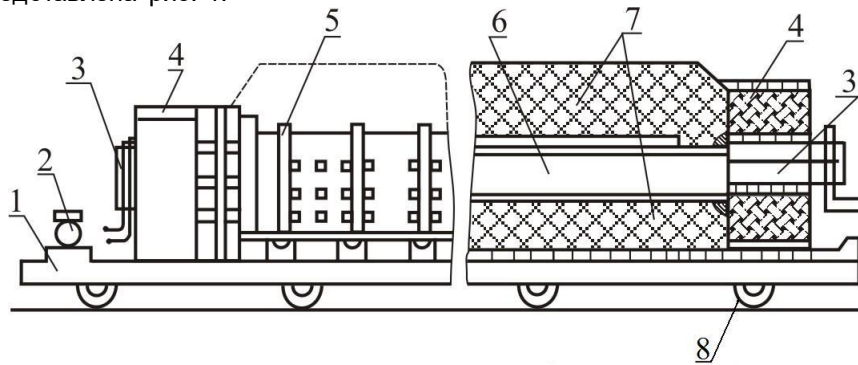


Рисунок 1. Самохідна електропечі опору для одержання карбіду кремнію: 1 – візок; 2 – механізм пересування печі; 3 – електроконтактні вузли; 4 – торцеві стінки з вогнетривкої цегли; 5 – стійки кріплення бокових щитів; 6 – робочий електроопір (керна); 7 – шихта; 8 – колісна пара

Процес виробництва SiC дуже енергомісткий потребує великих енергетичних витрат 7300...7600 кВт·год/т. За даними [3, 4] частка електричної енергії в структурі собівартості абразивного карбіду кремнію становить 50...60%, при завантаженні шихтових матеріалів 60...70 т, вихід товарної продукції становить 10,5...11,5 т (15...19%). Тому забезпечення максимального виходу продукту при раціональній витраті електричної енергії є важливим виробничим завданням.

Найбільш точні способи керування енергетичним процесом одержання SiC можна було б здійс-

нити на підставі прямих вимірювань температури реакційної зони печі. Однак, висока температура і агресивне середовище унеможливають застосування прямих методів контролю температури, заснованих на використанні термопар або пірометрів. Непрямі методи, що базуються на вимірі електроопору керна або сигналів акустичної емісії, не знайшли промислового застосування внаслідок високих похибок. Тому управління процесом здійснюється за емпірично встановленими графіками динаміки введення потужності [3] (рис 2).

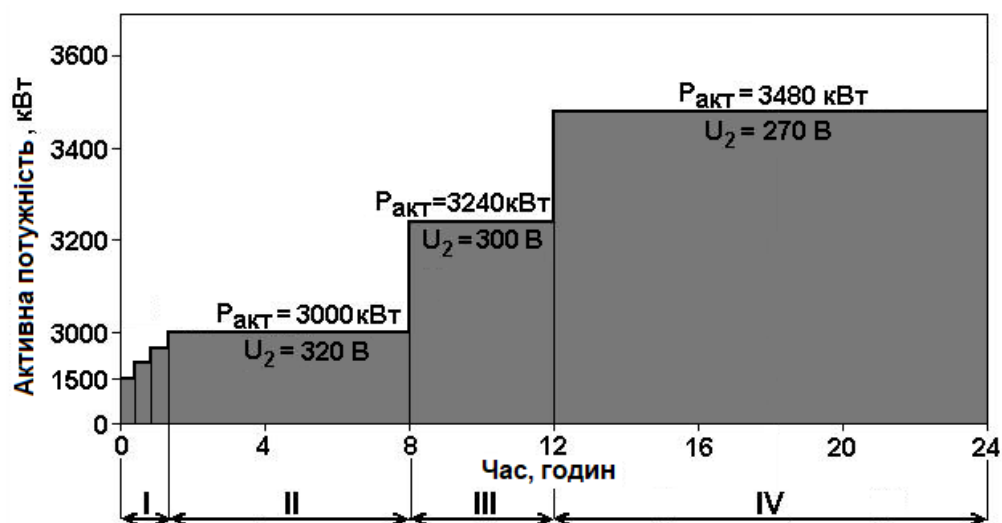


Рисунок 2. Динаміка потужності, що вводиться по ходу процесу отримання карбіду кремнію:

I (0-1,5 год.) – набір потужності 1500-3000 кВт; II (1,5-8 год.) – потужність 3000 кВт;

III (8-12 год.) – потужність 3240 кВт; IV (12-24 год.) – потужність 3480 кВт

Основним критерієм управління енергетичним режимом у цьому випадку є характеристика шихтових матеріалів та вид одержуваного карбіду кремнію. Для розробки раціональних технологічних режимів виробництва SiC за методом Ачесона потрібна інформація про процеси формування теплового поля печей і параметри хімічних реакцій, що ініціюються цим полем, тому доцільно для

отримання інформації про ці процеси використовувати математичне моделювання. Також розробка математичної моделі динаміки теплового стану печі опору відкриває нові можливості задля вдосконалення існуючих систем автоматизованого управління, що є дуже важливим з точки зору реалізації парадигми Індустрія 4.0 на підприємствах гірничо-металургійного комплексу України [5].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Дослідженню теплоенергетичних процесів у печах опору присвячено ряд робіт, наприклад [6, 7], у яких наведено методологію побудови математичних моделей цього процесу та отримано відповідні моделі. Однак слабкість обчислювальних засобів суттєво ускладнювала модельні дослідження та обробку отриманих результатів. Сучасний рівень математичного моделювання та розвитку ПЕОМ дозволяє зняти зазначені обмеження.

Мета і завдання досліджень. Метою даного дослідження є розробка комп'ютерної моделі теплового стану реакційної зони печі опору, що надалі дозволить розробити технологічні рекомендації щодо ведення процесу отримання карбіду кремнію.

Теплофізична модель процесу. З точки зору математичного моделювання піч опору для виробництва карбіду кремнію є складним енерготехнологічним та теплофізичним об'єктом. В процесі отримання карбіду кремнію основним джерелом тепла виступає електрична енергія. Електроживлення печі здійснюється від однофазного трансформатора (рис. 3).

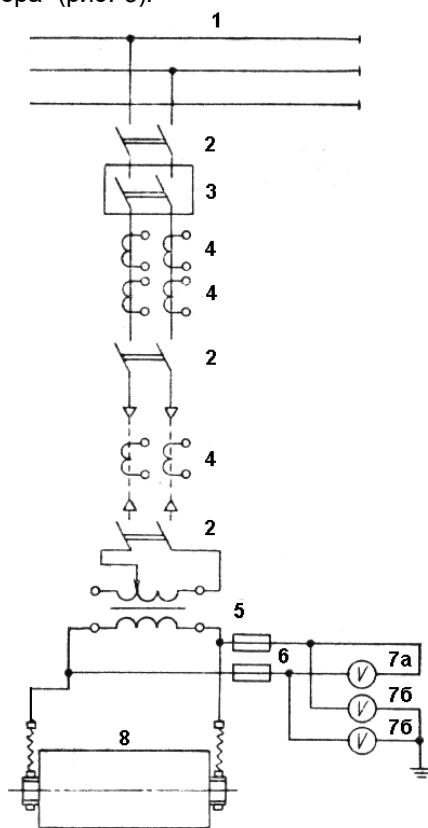


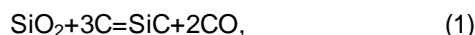
Рисунок 3 Принципова електрична схема включення печі опору для одержання карбіду кремнію потужністю 4000 кВ·А: 1 – шини високої напруги (10 кВ); 2 – повітряні роз'єднувачі (тип РВФ-10/600); 3 – масляний вимикач (тип ВМГ-10, 10/600); 4 – вимірювальні трансформатори струму (тип ТПЛ-10-0.5/Р-400); 5 – пічний трансформатор; 6 – плавкі запобіжники; 7 – воль-

метри (типу Е-378) для вимірювання лінійної (а) та фазної (б) напруги; 8 – піч опору

Пічний трансформатор типу ЕОЦН 8200 – 10 має встановлену потужність 4000 кВ·А, допустиму силу струму в обмотці високої напруги з урахуванням перегріву ≤ 400 А. Напруга з високого боку 10,5-11 кВ, з низькою 408-206 В (17 ступенів зміни напруги).

Тепловий потік, що утворився в керні перетином 0,6×0,8 метра, поширюється з внутрішніх зон печі від керна в зовнішні зони. За рахунок прогрівання реакційної шихти процес карбідоутворення починається в прикернавому шарі, а потім поширюється на периферійні зони.

Сумарна реакція процесу взаємодії кварцового піску з вуглецем нафтового коксу має вигляд:



$$\Delta G = 555\,615 - 322,11 \cdot T, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G = 0, \text{ якщо } T = 1725 \text{ К.}$$

У печі опору виділяють чотири температурні зони [7, 8]:

1. $T < 1452^\circ\text{C}$. При цих температурах взаємодія компонентів відсутня склад вихідних і кінцевих продуктів практично збігається.

2. $1452^\circ\text{C} < T < 2609^\circ\text{C}$. При надлишку вуглецю в продуктах реакції основним продуктом, що містить кремній є карбід кремнію, а при дефіциті вуглецю відновлення SiO_2 йде тільки до газоподібного моноксиду кремнію.

3. $2609^\circ\text{C} < T < 2927^\circ\text{C}$. У цьому температурному інтервалі основним продуктом відновлення є кремній.

4. $T > 2927^\circ\text{C}$. У цій області температур всі продукти реакцій, що містять кремній при будь-якому співвідношенні вихідних компонентів можуть перебувати тільки в газоподібному стані.

Піч працює в не стаціонарному тепловому режимі в результаті чого теплові втрати непостійні і збільшуються з часом. Температурні умови печі визначають процес утворення карбіду кремнію, а теплові втрати є критерієм правильності вибору тривалості виробництва.

Таким чином, на динаміку теплового стану печі впливають такі фактори: енергія, що виділяється на керні печі, витрати енергії внаслідок ендотермічних реакцій, наявність значної кількості газів, що відходять, теплопередачі в навколишнє середовище. З урахуванням розташування керна по всій довжині печі приймаємо припущення про рівномірне виділення енергії із поверхні керна. При оцінці динаміки теплового стану футерування печі вважаємо, що теплові потоки спрямовані тільки в осьовому напрямку. Тому в даній статті розглядається двовимірний модель теплопередачі в об'ємі печі та одновимірний модель теплопередачі в шмотній футеровці через днище і бічні стінки.

Тоді диференціальні рівняння теплопровідності для робочого простору печі (2) та футерування запишуться наступним чином (3) [7]:

$$C_{ш}(T_{ш}) \cdot \rho_{ш} \frac{\partial T_{ш}}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_{ш}(T_{ш}) \frac{\partial T_{ш}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda_{ш}(T_{ш}) \frac{\partial T_{ш}}{\partial y} \right] - C_{газ} \cdot \rho_{газ} \cdot v_{ф}(\tau) \cdot T_{газ} \right) - \frac{\rho^0}{\nu \cdot \mu} \cdot Q_{SiC} \frac{d\eta}{d\tau} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{ф}(T_{ф}) \cdot \rho_{ф} \cdot \frac{\partial T_{ф}}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{ф}(T_{ф}) \frac{\partial T_{ф}}{\partial x} \right) && \text{для стінок печі} \\ C_{ф}(T_{ф}) \cdot \rho_{ф} \cdot \frac{\partial T_{ф}}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{ф}(T_{ф}) \frac{\partial T_{ф}}{\partial y} \right) && \text{для днища печі} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

де $C_{ш}(T_{ш}), C_{ф}(T_{ф}), C_{газ}$ – питомі теплоємності шихтових матеріалів, футерування та відпрацьованого газу, $\rho_{ш}, \rho_{ф}, \rho_{газ}$ – щільності, $\lambda_{ш}(T_{ш}), \lambda_{ф}(T_{ф})$ – коефіцієнти теплопровідності шихтових матеріалів та футерування, $v_{ф}(\tau)$ – швидкість фільтрації газу, $T_{газ}$ – температура газу, ρ^0 – початкова концентрація шихтових матеріалів, ν, μ – стехіометричний коефіцієнт та молекулярна вага вихідних шихтових матеріалів, Q_{SiC} – тепловий ефект реакції утворення карбіду кремнію, η – глибина перетворення вихідних матеріалів.

У зв'язку з тим, що відома потужність, що виділяється на керні, для межі керн – простір печі задаються граничні умови 2-го роду [9]:

$$-\lambda_{ш}(T_{ш}) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} \right) = q_s(\tau), \quad (4)$$

де $q_s(\tau)$ – питома потужність, що виділяється на керні (рис. 2).

На межах робочої зони печі та футерування граничні умови 4-го роду можуть бути представлені виразом:

$$\left. \begin{aligned} T_{ш.зовн} &= T_{ф.внут} \\ \lambda_{ш}(T_{ш}) \cdot \left(\frac{\partial T_{ш}}{\partial n} \right)_{n_{ш.зовн}} &= \lambda_{ф}(T_{ф}) \cdot \left(\frac{\partial T_{ф}}{\partial n} \right)_{n_{ф.внут}} \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

де $T_{ш.зовн}$ – температура зовнішньої поверхні шихти, $T_{ф.внут}$ – температура внутрішньої поверхні футерування печі.

Так як верхня частина печі відкрита і з поверхні відбувається видалення газу - продукту реакції, на межі верхньої поверхні робочої зони печі та навколишнього середовища приймаємо граничні умови 3-го роду:

$$-\lambda_{ш}(T_{ш}) \frac{\partial T}{\partial y} = (\alpha_{навк1} + c_{газ} \cdot \rho_{газ} \cdot v_{ф}(\tau)) \cdot (T_{ш.зовн} - T_{навк}), \quad (6)$$

де α_1 – коефіцієнт тепловіддачі в докілья з верхньої поверхні печі, $T_{навк}$ – температура навколишнього середовища.

Для межі футерування – навколишнє середовище граничні умови 3-го роду матимуть вигляд:

$$-\lambda_{ф} \cdot \left(\frac{\partial T_{ф}}{\partial n} \right)_{n_{ф.навк}} = \alpha_{окр2} \cdot (T_{ф.зовн} - T_{навк}), \quad (7)$$

де α_2 – коефіцієнт тепловіддачі у навколишнє середовище від подины та стінок печі.

При вирішенні поставленої задачі приймаємо припущення, що в початковий момент часу температура всередині печі та її футерування дорівнює температурі навколишнього середовища.

Результати дослідження та їх обговорення. Розрахунки динаміки теплового стану реакційної зони печі виконували методом кінцевих різниць з використанням ПЕОМ. Результати моделювання подано на рис. 4, 5.

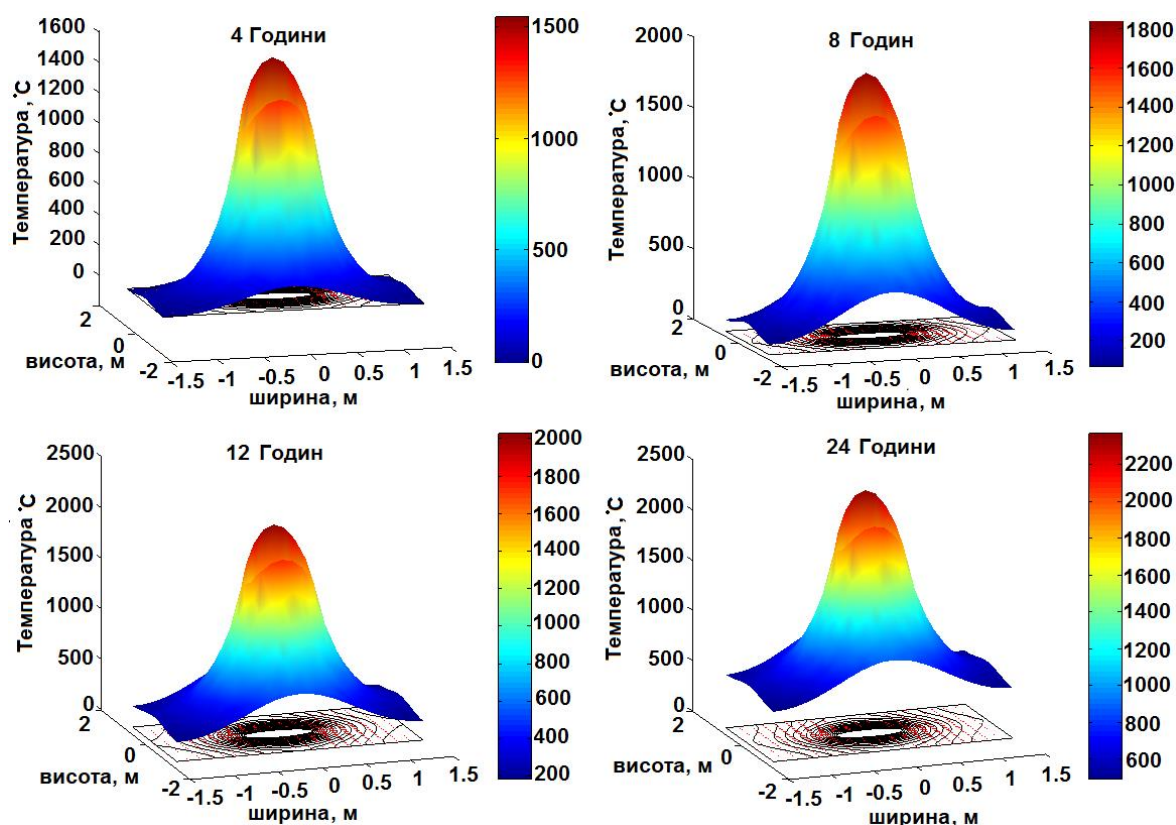


Рисунок 4. Розподіл температурного поля в поперечному перерізі печі опору після 4, 8, 12 і 24 годин нагріву

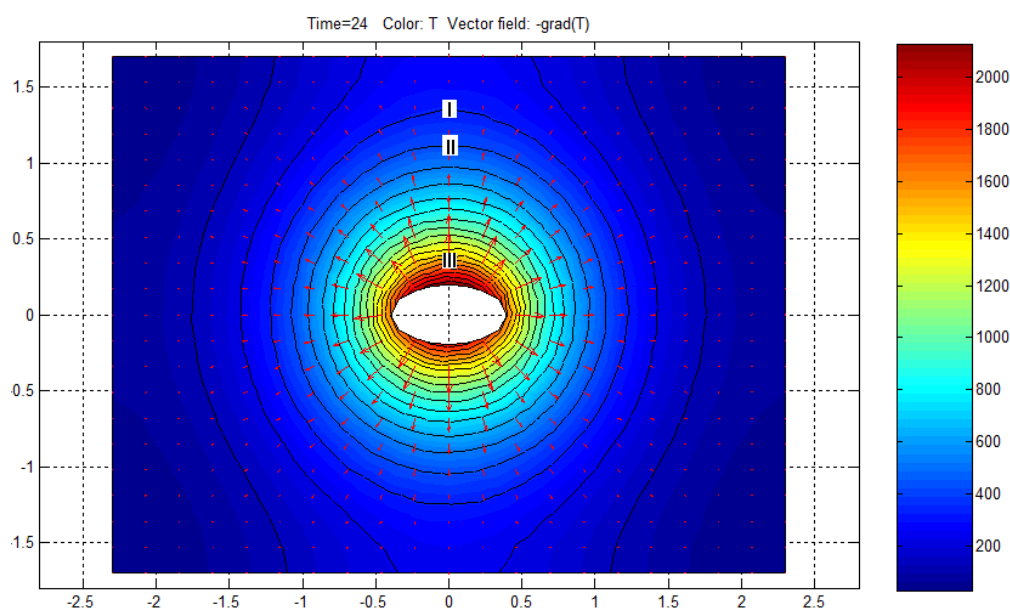


Рисунок 5. Розподіл температурного поля за перерізом реакційної зони печі опору після 24 годин нагрівання: Зона I – область утворення проміжних продуктів реакції відновлення кремнезему вуглецем (силоксикон і зростки – 40...60% SiC); Зона II – зона аморфу, кристали – SiC (70...85% SiC); Зона III – великокристалічний абразивний – SiC (92...98% SiC); Зона II – зона аморфу, представлена кристалами – SiC (70...85% SiC); Зона III – великокристалічний абразивний α – SiC (92...98% SiC)

Зональний розвиток відновлювальних процесів зумовлює утворення крім карбиду кремнію проміжних продуктів відновлювальних реакцій:

Зона I – область утворення проміжних продуктів реакції відновлення кремнезему вуглецем.

Представлена силоксиконном та зростками, що містять 40...60% SiC.

За результатами моделювання встановлено розміри існування зон продуктів вуглецевотермічного відновлення кремнезему за рахунок тепла,

що виділяється при пропусканні електричного струму через kern печі, позначений температурний фронт протікання відновлювальних реакцій. Встановлено, що зона силікоксикону та зростків (I) має товщину в нижніх та бічних частинах 60 мм, а у верхній частині – 190 мм. Зона аморфу (II), представлена кристалами β – SiC має розміри відповідно 250 мм і 340 мм. Область великокристалічного карбіду кремнію (III) у нижній та бічній частині має незначну товщину – 120 мм, а у верхній частині – до 300 мм. Несиметричність зон викликана наявністю висхідних потоків розігрітих газів,

що прогрівають верхні горизонти шихтового завантаження. Отримані розміри зон відповідають даним промислових плавок.

Структура автоматизованої системи управління процесом виробництва карбіду кремнію в печі опору. Структура управління тепловим режимом печі опору представлена на рис. 6. На підставі результатів розрахунків (блок «Теплофізична модель») ПІД регулятор видає керуючий вплив на трансформатор печі на підставі чого змінюються електричні режими роботи.

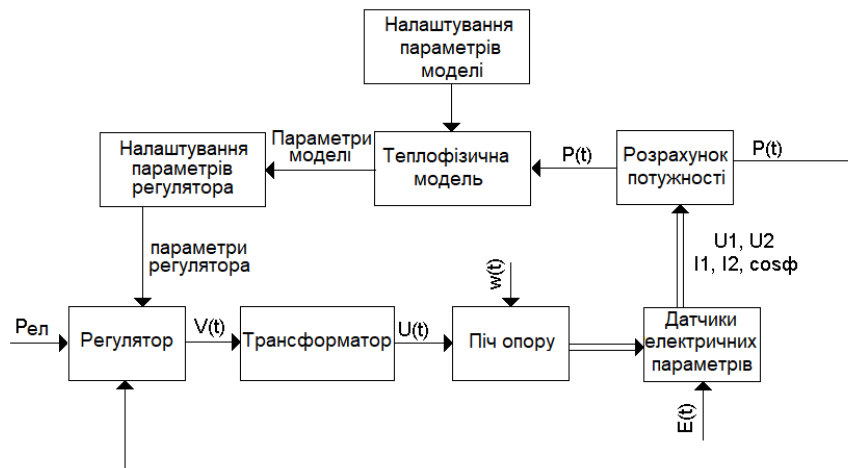


Рисунок 6. Структура управління тепловим режимом печі опору: $P_{ел}$ – електрична потужність, що подається; $V(t)$ – керуючий вплив регулятора, $U(t)$ – вторинна напруга, $w(t)$ – збурення, $E(t)$ – вектор похибки датчика, $U_1, U_2, I_1, I_2, \cos\phi$ – електричні параметри, $P(t)$ – електрична потужність

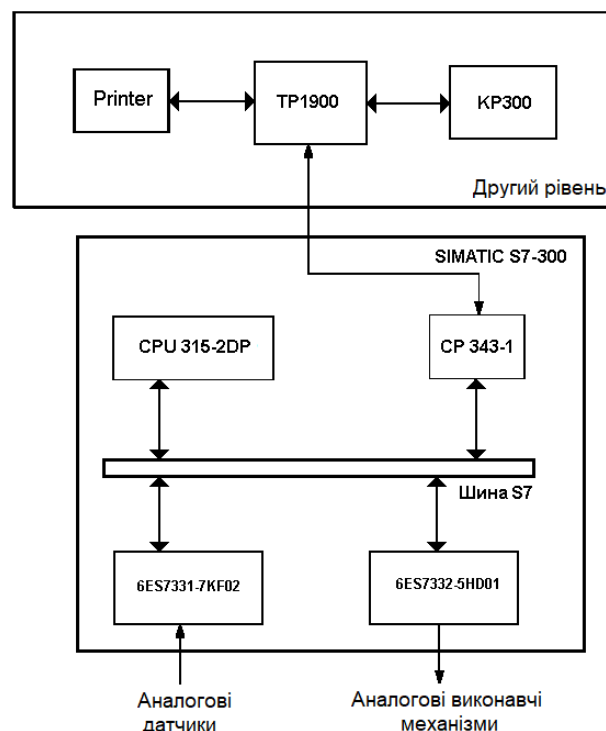


Рисунок 7. Структура управляючого обчислювального комплексу

Таблиця 1

Основні технічні елементи УОК

Позначення	Найменування
Simatic S7 - 300	Програмований мікропроцесорний контролер
CPU 315-2DP	Центральний процесор
CP 343-1	Комунікаційний процесор
6ES7331- 7KF02	Плата введення аналогових даних
6ES7332 - 5HD01	Плата виведення аналогових даних
TP1900	Панель оператора центрального пульта управління
SCX-3205	Лазерний принтер
KP300	Текстовий дисплей локального пульта управління

Приклад реалізації автоматизованої системи управління лічбою опору на базі техніки фірми Siemens наведено на рис. 7 та у табл. 1. Запропонований управляючий обчислювальний комплекс (УОК) складається із системи збору даних Simatic S7 – 300 (перший рівень), який за допомогою протоколу PROFIBUS з'єднується з панеллю оператора TP1900 Comfort INOX (АСУ другого рівня). Керуючі сигнали від УОК надходять на виконавчі механізми.

Висновки:

За результатами досліджень проведених в цій роботі розроблено теплофізичну модель процесу виробництва карбіду кремнію в печі опору. Із застосуванням ПЕОМ методом кінцевих різниць виконано розрахунок динаміки теплового стану реакційної зони печі.

Визначено розміри зон існування продуктів вуглецевотермічного відновлення кремнезему, що утворюються за рахунок тепла при проходженні електричного струму через kern печі. Встановлено, що зона силосикону та зростків (I) має товщи-

ну в нижніх та бічних частинах 60 мм, а у верхній частині – 190 мм. Зона аморфу (II), представлена кристалами β – SiC має розміри відповідно 250 мм і 340 мм. Область великокристалічного карбіду кремнію (III) у нижній та бічній частині має незначну товщину – 120 мм, а у верхній частині – до 300 мм. Несиметричність зон викликана наявністю висхідних потоків розігрітих газів, що прогривають верхні горизонти шихтового завантаження. Отримані розміри зон відповідають даним промислових плавов.

Запропоновано структуру управління тепловим режимом печі опору та управляючого обчислювального комплексу на базі техніки фірми Siemens.

Доцільно за допомогою розробленої моделі оцінити вплив динаміки потужності, що підводиться, на розміри зон продуктів відновлення, отримати аналітичні залежності зміни теплового стану реакційної зони печі, що дозволить розробити технологічні рекомендації щодо ведення процесу виробництва карбіду кремнію. Це є подальшим напрямом досліджень.

Бібліографічний опис

1. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. / под общ. ред. А.Е. Беляева, Р.В. Конаковой. - Харьков: «ИСМА». 2010. - 532 с. URL: https://corpora.tika.apache.org/base/docs/commoncrawl3_refetched/NG/NGCDBCX2SUPWR6LE5C_EJH7FM76SWNZMM (дата звернення: 15.07.2022).
2. Acheson, E. G. SynthesevonSiCwährenddesSchmelzprozessesvonKohlenstoffundAluminiumsilikaten / E. G. Acheson // BritishPatent – 17911, 1892; U.S.Pat.492767, Feb. 28, 1893 [Текст].
3. М.И. Гасик, М.М. Гасик. Электротермия кремния / М.И. Гасик, М.М. Гасик - Днепропетровск, Национальная металлургическая академия Украины, 2011 - 232 с.
4. Gasik, M.I., Kisel'gof, O.L., Ovcharuk, A.N., Derewyanko, I.V. Thermalandkineticcharacteristicsofprocessforproducingthemetallurgicalsiliconcarbidefromsecondarymaterials / MetallurgicheskayaiGornorudnayaPromyshlennost, 2000, (1), - p.p. 24–26 [Текст]
5. Вища освіта назустріч четвертій промисловій революції: кейси з європейського та українського досвіду. Монографія [під загальною редакцією В. Шатохи]. Дніпро. «Поліграфічна акцидентна фірма», 2021. - 68 с. ISBN 978-966-2394-53-5.
6. Режим доступу - https://hein4.net/ckeditor_files/files/1/case-study_UA_HEIn4.pdf
7. G.S. Gupta, P.V. Kumar Heat-transfer model for the acheson process // Metallurgical and Materials Transactions. 2001. №32. p.p. 1301-1308. URL: <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0220-9> (дата звернення: 15.07.2022).
8. Амосов С.Д. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса углетермического восстановления кремнезема: Препринт / С.Д. Амосов, У.И. Гольдшлегер, А.Г. Мержанов. - Отделение химической физики АН СССР, Черногловка, 1985. - 78 с.
9. I.V. Derewyanko, O.I. Polyakov. Studies of polytype silicon carbide produced from recycled materials / Metallurgical and Mining Industry, 2012, Vol. 4, No. 4. p.p. 14-18.
10. URL: <https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/14Derewyanko.pdf>

11. (дата звернення: 15.07.2022).
12. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Mathematical Modeling of Heat Power Processes of Silicium Carbide Production in Acheson Furnace. / Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 5 – p.p. 330-335. URL: <https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Derevyanko330.pdf> (дата звернення: 15.07.2022).

References

1. Silicon carbide: technology, properties, application / Aheev O.A., Beliayev A.E., Boltovets N.S. and etc. / according to the total ed. A.E. Belyaev, R.V. Konakova. - Kharkiv: «ISMA». 2010. - 532 p. URL: https://corpora.tika.apache.org/base/docs/commoncrawl3_refetched/NG/NGCDBCX2SUPWR6LE5C/EJH7FM76SWNZMM
2. Acheson, E. G. Synthese von SiC während des Schmelzprozesses von Kohlenstoff und Aluminiumsilikaten / E. G. Acheson // British Patent – 17911, 1892; U.S. Pat. 492767, Feb. 28, 1893
3. M.I. Gasik, M.M. Gasik. Electrothermy of Silicon, Dnipropetrovsk, National metallurgical academy of Ukraine, 2011, 487 p.
4. Gasik, M.I., Kisel'gof, O.L., Ovcharuk, A.N., Derevyanko, I.V. Thermal and kinetic characteristics of process for producing the metallurgical silicon carbide from secondary materials / Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost, 2000, (1), - p.p. 24–26
5. Higher education towards fourth industrial revolution: European and Ukrainian cases. Monograph-general edition of V. Shatokha]. Dnipro, 2021. - 68 p. ISBN 978-966-2394-53-5.
6. Access mode - https://hein4.net/ckeditor_files/files/1/case-study-UA_HEIn4.pdf
7. G.S. Gupta, P.V. Kumar Heat-transfer model for the acheson process // Metallurgical and Materials Transactions. 2001. №32. p.p. 1301-1308. URL: <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0220-9>
8. S.D. Amosov, U.I. Gol'dshleger, A.G. Merzhanov. Theoretical and Experimental Research of Carbothermic Process of Silicon Reduction, Chernogolovka, Preprint, 1985, 78 p.
9. I.V. Derevyanko, O.I. Polyakov. Studies of polytype silicon carbide produced from recycled materials / Metallurgical and Mining Industry, 2012, Vol. 4, No. 4. p.p. 14-18.
10. URL: <https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/14Derevyanko.pdf>
11. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Mathematical Modeling of Heat Power Processes of Silicium Carbide Production in Acheson Furnace. Metallurgical and Mining Industry, 2010, Vol. 2, No. 5 – p.p. 330-335. URL: <https://www.metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Derevyanko330.pdf>

УДК 669.436

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.04>

Ігнат'єв В.С., Підгорний С.М., Харченко А.С.

Особливості реакційної плавки свинцевого акумуляторного брухту в електропечах

Ihnatiev V., Pidhornyi S., Kharchenko A.

Peculiarities of reaction melting of lead Scrap in electric furnaces

Мета. Аналіз результатів досліджень кафедри електрометалургії ім. акад. М.І. Гасика УДУНТ з електротермічної переробки свинцевого акумуляторного брухту.

Методика. Теоретичні та експериментальні дослідження.

Результати. Виконано термодинамічний аналіз реакційної плавки у металургії свинцю та критичний аналіз сучасних технологій електротермічної переробки акумуляторного брухту.

Наукова новизна. Уточнено механізм реакційної плавки акумуляторного брухту в електропечах.

Практична значущість. Результати проведених досліджень дозволили рекомендувати електротермічну переробку акумуляторного брухту як перспективну для свинцевих підприємств України.

Ключові слова: Свинець, акумуляторний брухт, реакційна плавка, електротермічна піч, технологія електротермічної переробки

Purpose. Analysis of the research results of the Department of Electrometallurgy of NMetAU on the electrothermal processing of lead battery scrap.

Methodology. Theoretical and experimental studies.

Results. A thermodynamic analysis of reaction smelting in lead metallurgy and a critical analysis of modern technologies for the electrothermal processing of battery scrap have been carried out.

Scientific novelty. The mechanism of reactionary melting of battery scrap in electric furnaces has been refined.

Practical value. The results of the research made it possible to recommend the electrothermal processing of battery scrap metal as promising for lead enterprises in Ukraine.

Keywords: Lead, battery scrap, reaction smelting, electrothermal furnace, electrothermal processing technology

Вступ. Реакційна плавка заснована на взаємодії нижчих сульфідів і оксидів одного і того ж металу та призначена для отримання розплаву чорного металу. У металургії свинцю основна реакція реакційної плавки має вигляд:



Ця реакція є основою технології металургійної переробки брухту відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. В даний час у світовій практиці, в тому числі і в Україні, металургійна переробка акумуляторного брухту здійснюється в шахтних, відбивних та короткобарабанних печах [1]. У цих печах застосовується вуглецеве паливо (кокс, мазут і природний газ), що визначає утворення значної кількості газів, що відходять і вимагає підвищених витрат на газоочищення. У той же час є досвід металургійної переробки брухту в електротермічних печах, екологічно чистіших [2], оскільки обсяг газів, що відходять, у цих печах у 3-5 разів менший, ніж у печах опалюваних спалюванням вуглецевого палива. Свинець є токсичною речовиною та належить до першого класу небезпеки для здоров'я людей. Оскільки підприємства України, що переробляють вторинну свинцеву сировину, розташо-

вуються в основному в межах міста, важливу проблему є захист жителів від свинцевого отруєння. Через відсутність рудної бази в Україні свинець виготовляється лише з вторинної сировини, переважно з акумуляторного брухту.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи було дослідження фізико-хімічних особливостей електротермічної переробки акумуляторного брухту як перспективного для підприємств вторинної металургії свинцю в Україні. Протягом кількох років на кафедрі електрометалургії проводилися теоретичні та експериментальні дослідження щодо застосування електроплавки у металургії вторинного свинцю. Нижче наведено деякі результати проведених досліджень у цьому науковому напрямі.

Матеріали та методи досліджень.

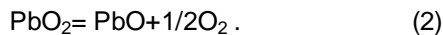
1. Термодинаміка реакційної плавки акумуляторного брухту в електротермічних печах.

Брухт свинцево-кислотних акумуляторів зазвичай містить 70...80% свинцю та 2,5...3,5% сірки (у вигляді сульфату свинцю PbSO_4). Джерелом свинцю в цьому ломі є грати зі свинцево-сур'янистого сплаву (до 7% Sb) і оксидно-сульфатна паста, що складається з суміші перекису свинцю PbO_2 , і сульфату свинцю PbSO_4 в сірчаній кислоті.

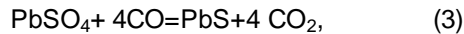
Перекис свинцю пасту вище 280 °C розклада-

Ігнат'єв В.С.,	
Підгорний С.М.,	
Харченко А.С	

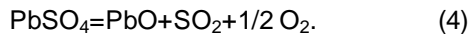
ється з отриманням оксиду PbO:



Сульфат свинцю PbSO_4 вище 550°C відновлюється до сульфїду PbS :

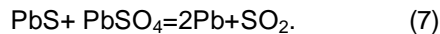
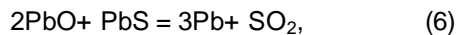
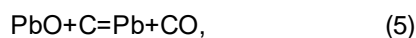


а вище 850°C дисоціює:



Таким чином, паста при нагріванні містить свинець у вигляді сполук: PbO , PbSO_4 , PbS .

Частково відновлення свинцю відбувається у твердій фазі за реакціями:



Реакція (5) починається при 550°C , реакція (6) інтенсивно протікає вище 850°C , реакція (7) починається при 550°C , а при 725°C тиск газу SO_2 дорівнює атмосферному.

Реакції (6) та (7) є реакціями реакційної плавки, ендотермічними та оборотними. Відновлення свинцю відбувається і за наступними реакціями (3) та (8):

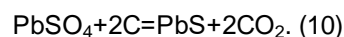


Реакція (8) протікає понад 650°C . При відновленні сульфату свинцю за допомогою CO при $500\ldots 600^\circ\text{C}$ утворюється сульфїд свинцю, який відновлюється до металевого свинцю за реакцією (7) у присутності SiO_2 прискорюється розкладання сульфату за реакцією:



Наші дослідження показали, що повне вилучення свинцю з паст при реакційній плавці можна отримати тільки при певному співвідношенні в ній PbO , PbSO_4 , PbS (1:1:0,2) при 920°C слабо відновлювальної атмосфери (30...50% CO). Цій температурі відповідає атмосферний тиск SO_2 у газовій фазі.

Відновлення сульфату свинцю вуглецем також призводить до першочергового утворення сульфїду свинцю:



Сумарна реакція відновлення оксиду PbO та сульфату свинцю вуглецем має такий вигляд:



Обидва продукти реакції (11) утворюються в рідкому стані і виводяться з реакційної зони у вигляді металевого свинцю та свинцево-залізного ($\text{PbS} \cdot \text{FeS}$) або свинцево-мідно-залізного ($\text{PbS} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$) штейну.

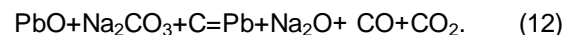
Акумуляторний брукхт практично не містить порожньої породи, тому окрема шлакова фаза не утворюється. Проте обов'язковим продуктом плавки є шлако-штейновий розплав у кількості близько 15% від маси свинцю.

2. Содово-відновлювальна електроплавка акумуляторного брукхту.

Найбільш відомою технологією електротермічної переробки акумуляторного брукхту є нині содово-відновлювальна електроплавка на свинцево-сурм'янистий сплав [3]. Ця технологія впроваджена в Казахстані в Леніногірському поліметалевому комбінаті і здійснюється у трифазній прямокутній руднотермічній печі потужністю 2600 кВА та з діаметром графітових електродів 300 мм.

Процес плавки сировини у печі здійснюється за рахунок підведення в робочий простір електричного струму через електроди, заглиблені в шлакову ванну. Теплообмін у ванні відбувається в основному за рахунок конвективного перемішування шлакового розплаву поблизу електродів.

Плавку обробленого акумуляторного брукхту ведуть з додавкою кальцинованої соди, вапняку та залізної стружки як флюси і коксу як відновник. Наявність соди призводить до перебігу реакцій:



Сульфїд натрію Na_2S взаємодіє з оксидом свинцю в рідкій фазі:



Залізний флюс вводять у шихту для відновлення сульфїду свинцю та сурми. Сульфїд заліза спільно з сульфїдами натрію свинцю утворюють штейн, щільність якого близька до щільності силікатного натрієвого шлаку, тому з печі випускають штейно-шлаковий розплав.

В електропечі поєднуються процеси плавлення свинцево-сурм'янистого сплаву з пластин та реакційна плавка паст за рахунок взаємодії сульфатів та оксидів свинцю з вуглецевим відновником.

Проведені на кафедрі фізико-хімічні дослідження реакційної взаємодії оксидів, сульфатів та сульфїдів свинцю дозволили встановити такі особливості цього процесу [1]:

- натрієві силікатні шлакові розплави розчиняють малу кількість свинцю та сурми (до 1,5%), тому при плавці відбуваються відносно невеликі втрати металів сульфїдношлаковим розплавом (0,65% для свинцю та 2,1 для сурми).

- рівноважна концентрація свинцю та сурми в штейно-шлаковому розплаві підвищується із зростанням температури;

- підвищений вміст кремнезему знижує рівноважну концентрацію свинцю в штейно-шлаковому розплаві;

- Різниця температури по висоті шлакової ванни забезпечує ліквідацію сульфідів свинцю, сурми та міді та їх активну взаємодію зі штейно-шлаковим розплавом.

Електротермічна содово-відновна плавка є способом прямого отримання свинцево-сурм'янистого сплаву з високим вилученням свинцю та сурми (94,2% для свинцю та 89% для сурми). Питома витрата електроенергії становить 600 кВт·год/т, а витрата електродів 13 кг/т.

Порівняно з плавкою в короткобарабаних печах електроплавка акумуляторного брухту має такі переваги:

- зменшення кількості відхідних газів, що забезпечує до 5-ти разове зниження викидів свинцю в довкілля;

- Зменшення пилу виносу (з 20 до 5...6%);

- Зниження виходу шлаку (з 20...25 до 3...5%);

- Зменшення витрати коксу (з 10...14 до 3...4%).

Електроплавка свинцевого брухту є екологічно чистим методом металургійного переділу вторинної свинцевої сировини. Проте в даний час застосування цього методу обмежене через невиправдані високі ціни на електроенергію.

До недоліків содово-відновлювальної електроплавки брухту слід віднести значну витрату кальцинованої соди, великі втрати міді та олова зі шлако-штейновим розплавом (міді до 91%, олова 8...10%); необхідність спеціального поховання шлако-штейна, оскільки він розкладається під час складування під впливом вологи.

3. *Безсодова технологія електротермічної переробки обробленого акумуляторного брухту.*

Найбільш перспективною технологією електро-термічної обробки акумуляторного брухту є безсодова і практично безвідходна технологія електроплавки обробленого брухту, яка запропонована інститутом ГІНЦВЕТмет [4]. Технологія передбачає сепараційне оброблення брухту, плавлення оксисульфатної та металевої фракцій, рафінування чорного свинцю та переробка оборотних продуктів з отриманням товарної продукції. Технологічна схема цієї технології наведено на рис. 1.

Реакційна плавка оксисульфатної фракції, тобто пасти, здійснюється в герметизованій рудноте-

рмічній електропечі без використання соди як флюс, без утворення штейну, з мінімальною кількістю шлаку. Цьому сприяє робота на легкоплавких шлаках, дозована подача коксіку та відсмоктування газоподібного SO_2 .

Зниження температури плавлення шлаку забезпечується фіксованим відношенням у ньому оксидів FeO , SiO_2 , CaO (5,1% Fe , 6,9% SiO_2 , 2,4% CaO) та підвищеним вмістом силікатів свинцю. Дозована подача коксіку регулює часткову взаємодію сульфату свинцю до сульфідів свинцю (реакція 10), але тільки в кількості, необхідній для реакційної взаємодії сульфідів та оксидів (реакція 11). Переведення SO_2 в газову фазу за рахунок розрідження під склепінням (менше 3кПа) сприяє повному розкладанню сульфідів свинцю, що виключає можливість утворення штейну. Постійне перемішування оксисульфатного розплаву за рахунок конвективних потоків поблизу електродів прискорює реакційну взаємодію оксидів з сульфідами з утворенням ванни рідкого свинцю.

Плавку пасти проводять у трьохелектродних електропечі з круглою ванною потужністю 1850 кВА з діаметром електродів 400 мм. Температура шлаку становить 1100...1150 °C, а вихід шлаку – 1,6...2,5% від маси шихти. Вилучення свинцю при плавлі понад 98,3%, продуктивність печі 45...50 т сурм'янистого свинцю на добу. Питома витрата електроенергії – 480...520 кВт·ч/т чорного свинцю, а витрата електродів – 10 кг/тону. Металева фракція переправляється окремо в рафінованих казанах.

Переробка рідкого шлаку електропечі здійснюється у сублімаційній (ф'юмінговій) печі, що опалюється природним газом, з утилізацією ебонітових корпусів акумуляторів як дешевого палива. При цьому отримують відвальний шлак для використання в будівельній індустрії, товарний мідний штейн і свинець-миш'яковисту лігатуру. Утворення шлаку визначається лише зольністю коксу.

Основні переваги безсодової технології електроплавлення оксисульфатної та металевої фракцій від оброблення акумуляторного брухту полягають у підвищенні продуктивності та вилучення свинцю; зниження витрати електроенергії; електродів та коксу; отримання шлаку, безпечного для довкілля. Безсодова технологія не має відходів і дозволяє отримувати будь-які види продукції для акумуляторної та хімічної промисловості.

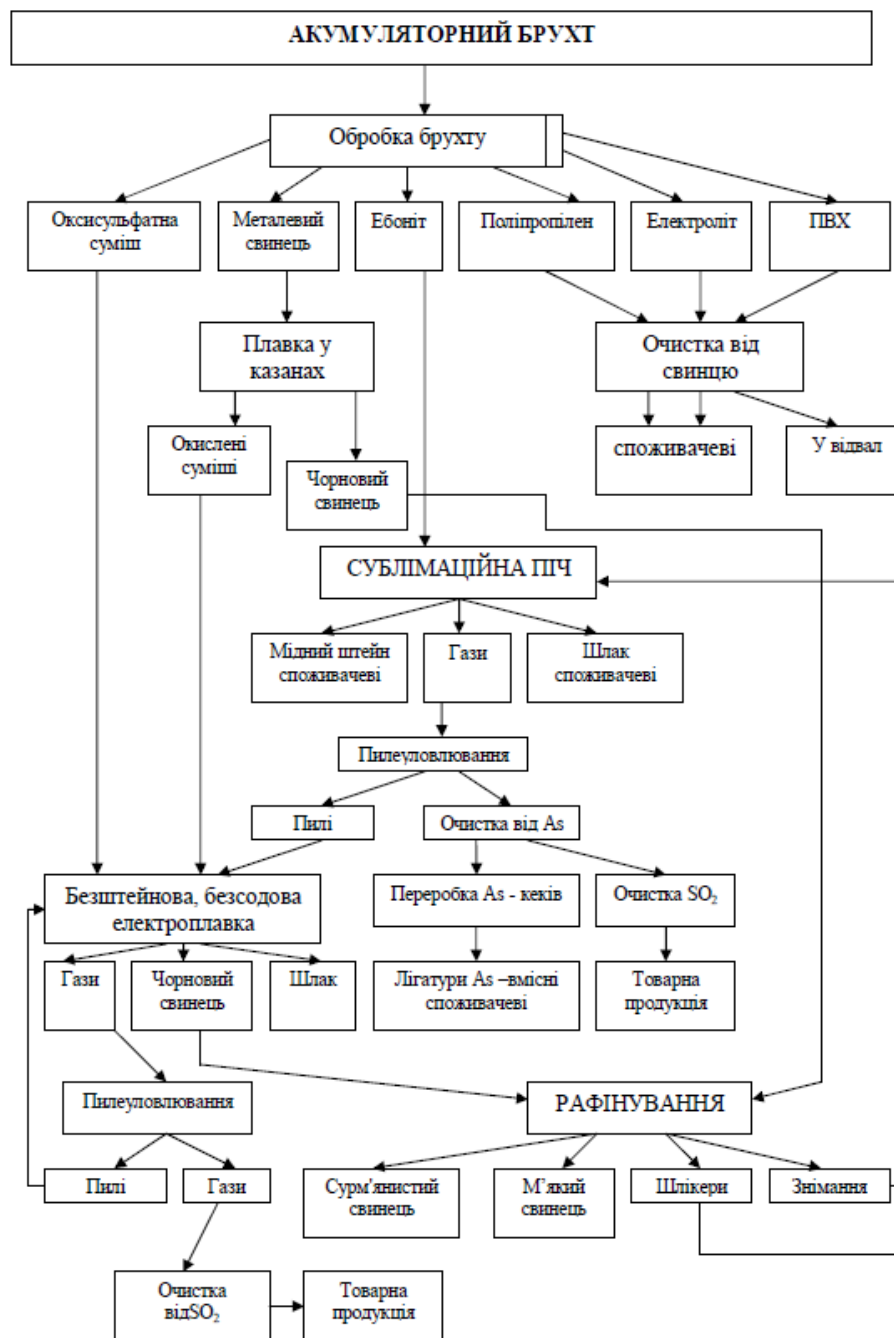


Рисунок 1. Технологічна схема переробки акумуляторного брухту

Висновки:

1. У світовій практиці для переробки акумуляторного брухту як основні плавильні агрегати використовують шахтні, відбивні та короткобарабанні печі. Ці печі працюють на вуглецевому паливі (кокс, мазут, природний газ), що визначає утворення значних кількостей газів, що відходять і вимагає великих витрат на газоочищення.

2. При електротермічній переробці акумуляторного брухту в електропечах не потрібно спалювати паливо і вводити необхідне для горіння повітря, в результаті чого обсяг технологічних газів, що утворюються, мінімальний.

3. Основні переваги електропечей перед печами опалювальним вуглецем: можливість герметизація печі, що попереджає винесення шкідливих сполук свинцю з пилом і газами, що відходять; мала кількість відхідних газів, що здешевлює пилу та газоочищення; високий тепловий ККД печі (60% і більше); легкість одержання високих температур у печі, що дозволяє вести плавку на будь-якому шлаку; можливість створення в печі сильно-і слабо відновлювальної та нейтральної атмосфери; мобільність при пусках та зупинках; можливість автоматизації найвищого рівня.

4. Електроплавка – найбільш екологічний процес переробки акумуляторного брухту, але його

застосування стримується необґрунтовано високою вартістю електроенергії.

5. В електропечах створюються найбільш сприятливі умови для реакційної взаємодії між сульфідом, сульфатом і оксидом свинцю за рахунок більш повного реагування і постійного перемішування ванни конвективними потоками навколо електродів.

6. При реакційній плавці повне вилучення свинцю з пасти можливе лише при певному співвідношенні кількості оксидів, сульфатів і сульфідів свинцю та температурі 850...920 °С, при якій тиск газоподібного SO₂ досягає атмосферного. При цьому за рахунок присадки коксу відбувається взаємодія сульфиду та оксиду свинцю, що унеможливорює утворення штейну.

7. Найбільш поширена в даний час содово-відновна електроплавка передбачає добавку в шихту, крім фракцій обробленого брухту, соди, вапняку та залізної стружки як флюси і коксу як відновник. Продуктами плавки є свинець-сурм'янистий сплав та шлако-штейновий розплав.

Процес забезпечує вилучення в готовий сплав свинцю та сурми відповідно 94,2 та 89%. Витрата електроенергії на плавку становить 600 кВт·год/т, а витрата електродів 13 кг/т. До недоліків процесу

відносяться великі втрати міді зі шлако-штейном і необхідність спеціалізованого його поховання, що містить водорозчинні сполуки натрію, небезпечні для навколишнього середовища.

8. Найбільш перспективною є безсодова технологія електротермічної переробки оксисульфатної та металізованої фракції від обробки акумуляторного брухту. Технологія передбачає плавку металізованої фракції в котлах з електрообігрівом та реакційну плавку з сульфатної фракції з пасти в рудотермічних печах без соди, без утворення штейну та з мінімальною кількістю шлаку. Переробка шлаку здійснюється у сублімаційній печі.

Основними перевагами без содової технології полягають у підвищенні вилучення свинцю (98,3% замість 94,2% для содової плавки), зниженні витрати електроенергії (480-500 кВт·год/т замість 600 кВт·год/т), а також отриманні шлаків не є небезпечними для навколишнього середовища.

Процес є практично безвідходним. Шлак, що містить не більше 1,5% свинцю, використовується в будівництві, лом поліпропіленових корпусів і поліхлорвінілових сепараторів після відмивання від свинцю повертають у плавку, а пластики утилізують.

Бібліографічний опис

1. Свинец вторичный: монография / Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. – Донецк, ДонНТУ, 2005 – 248 С.
2. Цветная металлургия Украины. Том 1. Часть 2. Металлургия тяжелых цветных металлов: монография / Червонный И.Ф., Бредихин В.Н., Грицай В.П., Игнат'ев В.С. и др. - ЗГИА, 2014 – 368 С.
3. А.Д. Бессер. Комплексная технология переработки вторичного свинцового сырья с использованием без содовой электроплавки. Металлургия, 2002, №8, с. 39-40
4. А.М. Кунаев, А.П. Полювенный, Р.Г. Демченко, Электротермия в металлургии вторичного сырья. Алма-ата: Наука, 1980 – 122 С.

Reference

1. Svinec вторичный: monografiya / Bredihin V.N., Manyak N.A., Kaftanenko A.YA. – Doneck, DonNTU, 2005 – 248 S.
2. Cvetnaya metallurgiya Ukrainy. Tom 1. CHast' 2. Metallurgiya tyazhelykh cvetnykh metallov: monografiya / CHervonnyy I.F., Bredihin V.N., Gricaj V.P., Ignat'ev V.S. i dr. - ZGIA, 2014 – 368 S.
3. A.D. Besser. Kompleksnaya tekhnologiya pererabotki вторичного свинцового syr'ya s ispol'zovaniem bez sodovoy elektroplavki. Metallurgiya, 2002, №8, s. 39-40
4. A.M. Kunaev, A.P. Polyvennyy, R.G. Demchenko, Elektrotermiya v metallurgii вторичного syr'ya. Alma-ata: Nauka, 1980 – 122 S.

УДК 691.73:621.74.011

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.05>

Кімстач Т.В., Узлов К.І., Реп'ях С.І., Мазорчук В.Ф., Усенко Р.В., Іванова Л.Х. Фізичні та ливарні властивості сплавів системи Cu-Sn-Al

Kimstach T.V., Uzlov K.I., Repyakh S.I., Mazorchuk V.F., Usenko R.V., Ivanova L.H. Physical and foundry properties of Cu-Sn-Al system alloys

Анотація. Мета. Визначення фізичних та ливарних властивостей олов'яно-алюмінієвої бронзи, що містить Sn – до 6,73 % та Al – до 7,53 %, за масою.

Методика. Плавку проводили у графітовому тиглі в індукційній печі під шаром деревного вугілля. Температуру ліквідус і солідус сплавів визначали за результатами термографування розплаву, що твердіє. Величину вільної (α_c) та абсолютно утрудненої (α_{A3}) лінійної усадки та температуру переходу сплаву з пластичного в пружний стан при охолодженні в ливарній формі визначали за загальноприйнятими методиками. Рідкоплинність бронз оцінювали довжиною заповненого каналу спіральної проби за ГОСТ 16438. Оцінку схильності бронзи БрО3А3 до пригару та до утворення гарячих і холодних тріщин здійснювали за результатами візуального дослідження поверхні зразків. Питому щільність литої бронзи визначали розрахунковим шляхом. Механічні властивості досліджуваних сплавів розраховували за результатами випробувань відповідних зразків при їх ударному вигині при кімнатній температурі відповідно до діючих стандартів. Контроль хімічного складу сплавів здійснювали на прецизійному аналізаторі EXPERT 4L на зразках, вирізаних з тріфевидних проб. Мікροструктурні дослідження проводили на металографічних мікрошліфах, приготовлених за стандартними методиками на оптичному мікроскопі Neophot-21. Величину достовірності апроксимації та відповідні залежності будували з використанням комп'ютерної програми EXEL.

Результати. За якісними та кількісними показниками та оцінки фізичних та ливарних властивостей бронз системи Cu-Sn-Al із вмістом Sn до 6,73 % та Al до 7,53 %, визначено, що з числа можливого вмісту олова і алюмінію в системі Cu-Sn-Al найбільш перспективною є бронза з 3...4% (мас.) кожного з зазначених легуючих компонентів.

Наукова новизна. Вперше визначено ряд фізичних та ливарних властивостей бронз системи Cu-Sn-Al із вмістом Sn до 6,73 % та Al до 7,53 %. Вперше встановлено, що лінійна усадка таких бронз, температура переходу з пластичного в пружний стан при охолодженні після затвердіння та величина ударного вигину при нормальній температурі залежать від їх структури, тобто від фазового складу, який визначається вмістом в бронзі її легуючих елементів.

Практична значимість. За результатами досліджень фізичних та ливарних властивостей бронзу БрО3А3 рекомендовано використовувати як ливарний матеріал.

Ключові слова: бронза, ліквідус, солідус, усадка, температура переходу із пластичного в пружний стан, уявна щільність, ударний вигин

Abstract. Purpose. Tin-aluminum bronze containing Sn - up to 6.73% and Al - up to 7.53% (by weight) physical and casting properties determination.

Methodology. Melting has been carried out in graphite crucible in induction furnace under charcoal layer. Alloys liquidus and solidus temperatures have been investigated by thermography results of solidifying melt. Free (α_c) and absolutely difficult (α_{A3}) linear shrinkage values and alloy transition temperature from plastic to elastic state during cooling in mold have been studied by conventional methods. Bronzes fluidity has been estimated by the spiral sample filled channel length according to GOST 16438. Bronze BrO3A3 tendency to burn and to hot and cold cracks formation has been evaluated by samples surface visual examination results. Cast bronze specific density has been determined by calculation. Studied alloys mechanical properties have been calculated based on corresponding samples tests results at their impact bending at room temperature in accordance with actual standards. Alloys chemical composition control has been carried out on precision analyzer EXPERT 4L on specimens cut from club-shaped samples. Microstructural studies have been performed on metallographic microscopic samples prepared by standard methods on optical microscope Neophot-21. Approximation reliability value and corresponding dependences have been built using EXEL computer program.

Results. According to qualitative and quantitative indicators and system Cu-Sn-Al bronzes with Sn content up to 6.73% and Al content up to 7.53% physical and foundry properties assessments, it has been determined that among possible tin and aluminum content in Cu-Sn-Al the most promising is bronze with 3...4% (by weight) of these alloying components each.

Originality. For the first time number of physical and foundry properties of Cu-Sn-Al system bronze (with Sn content up to 6.73% and Al up to 7.53%) have been determined. It has been first established that such bronzes linear shrinkage, transition temperature from plastic to elastic state during cooling after solidifying and impact bending value at normal temperature depend on their structure, i.e. phase composition determined by its alloying elements content in bronze.

Practical value. According to studies of physical and foundry properties results, bronze BrO3A3 has been recommended to be used as casting material.

Keywords: bronze, liquidus, solidus, shrinkage, temperature of transition from plastic to elastic state, specific density, impact toughness

Вступ. Одним з основних завдань досліджень у галузі ливарного виробництва є підвищення якості та властивостей литих деталей, в тому числі, з ко-

льорових сплавів, як найбільш дорогих матеріалів. Тому розробка технологічних та теоретичних основ підвищення фізичних та ливарних властивос-

Кімстач Т.В.,	
Узлов К.І.,	
Реп'ях С.І.,	
Мазорчук В.Ф.,	
Усенко Р.В., Х	
Іванова Л.	

тей ливарних сплавів на основі міді, їх прогнозування та способів керування ними є завжди своєчасною та актуальною задачею.

Властивості литих бронз багато в чому визначаються їх складом та умовами кристалізації. При цьому, їх механічні, ливарні, технологічні, експлуатаційні, споживчі та інші властивості ніяким чином автори відомих досліджень не пов'язують між собою. Це ускладнює процес вибору будь якого сплаву під конкретні умови його експлуатації та не дозволяє прогнозувати зміни його властивостей, зокрема механічних, при змінах хімічного складу майже в межах його марки. Як результат, та чи інша бронза може стати причиною аварійної ситуації або виходу з ладу будь якого механізму в складі якого використовують таку литу деталь.

В зв'язку з цим, дослідження, які присвячені пошуку зв'язків фізичних та ливарних властивостей ливарних бронз з їх хімічним складом та структурою є актуальними.

Стан питання. На даний час з числа відомих бронз найбільшого поширення у ливарному виробництві набули олов'яні бронзи із вмістом олова до 10% (мас) [1]. Це зумовлено поєднанням в таких бронзах достатньо високих ливарних, механічних, триботехнічних та експлуатаційних властивостей.

Серед мідних сплавів олов'яні бронзи мають найнижчу лінійну усадку (0,8 % при литті в піщану форму та 1,4 % при литті в кокіль). Це дозволяє отримувати складні за конфігурацією фасонні виливки з чітким відтворенням рельєфу робочої порожнини ливарної форми і, саме головне, виливки без тріщин з різкими переходами від товстих перерізів до тонких [2, 3].

Однією з особливостей олов'яних бронз є великий інтервал кристалізації ($\Delta T_{кр} = 150...200$ °C) [3]. З цієї причини в виливках з таких бронз не утворюється концентровані усадкові раковини, а виникає розсіяна дрібна пористість, що знижує герметичність литих деталей. Завдяки широкому інтервалу кристалізації, рідкоплинність олов'яних бронз значно нижче ніж алюмінієвих або кремнієвих бронз. При цьому, серед олов'яних бронз мінімальну рідкоплинність мають сплави, що містять 10...12% (мас.) олова, що відповідає максимальному інтервалу кристалізації для цих сплавів [2].

У масивних стінках виливків та злитках олов'яні бронзи схильні до «зворотної ліквідації». Це пов'язано з тим, що при кристалізації легкоплавка складова бронз, збагачена оловом, під впливом об'ємних змін і газів, що виділяються, переміщується від центру до периферії. Тому, в деяких випадках при значно вираженій «зворотній ліквідації» на поверхні виливків та злитків утворюється так званий «олов'яний піт» у вигляді білих плям чи виділень. Ці виділення крихкі, містять 15...18% (мас.) Sn, складаються з кристалів δ -фази і негативно впливають на якість виливків [4].

У злитках зі сплавів системи Cu–Sn під час кристалізації також розвивається значна внутрішньо-

дендритна ліквідація яка зникає лише після багаторазової обробки тиском та термічної обробки злитка, що ускладнює технологічний процес обробки тиском даних сплавів [4, 5].

Олов'яні бронзи мало чутливі до перегріву і впливу газів, відмінно сприймають зварювання і паяння, не дають іскри при ударах, немагнітні, морозостійкі і мають високі антифрикційні властивості [4].

Відповідно до ГОСТ 613 механічні властивості ливарних олов'яних бронз змінюються у наступних межах: тимчасовий опір при розтягуванні 140...250 МПа, відносне подовження 4...12 %, твердість HB 441...882 МПа.

З метою зниження вартості литих деталей та надання бронзам потрібного рівня деяких властивостей в ливарних бронзах прагнуть повністю чи частково зменшити вміст олова замінюючи його менш коштовними металами (Zn, Ni, Pb). Для поліпшення механічних, технологічних та службових характеристик олов'яні бронзи додатково легують фосфором [2].

Найбільшого поширення серед ливарних безолов'яних бронз набули алюмінієві бронзи, які у порівнянні з олов'яними бронзами мають певні переваги, а саме: меншу схильність до дендритної ліквідації, велику щільність у виливках, кращу рідкоплинність, більш високу міцність, жароміцність і стійкість (корозійну, кавітаційну), меншу схильність до холодноламкості [6].

Висока рідкоплинність сплавів системи Cu–Al обумовлена малим інтервалом їх кристалізації (13...46 °C). Однак, вузький інтервал кристалізації призводить до утворення у виливках концентрованих усадкових раковин. Ця обставина викликає необхідність встановлення на виливках значних за об'ємом надливів та дотримання принципу послідовного затвердіння їх сполучних між собою елементів під час проектування конструкції як самого виливка, так і його ливниково-живлючої системи.

Лінійна усадка цих сплавів при виготовленні виливків досягає 2,0...2,2%, що підвищує вірогідність виникнення у фасонних виливках гарячих тріщин [2]. Крім того, алюмінієві бронзи схильні до інтенсивного окислення в розплавленому стані та до поглинання газів, що стає причиною виникнення у виливках спайів та, у ряді випадків, зниженої герметичності литих деталей.

Характерною особливістю подвійних сплавів Cu–Al є їх схильність до так званого самовідпалу при повільному затвердінні (при литті в піщані ливарні форми), що призводить до зростання розмірів зерна в структурі. Для запобігання самовідпалу в алюмінієві бронзи та, відповідно, з метою підвищення рівня її механічних властивостей, в неї додають залізо [1]. Для одночасного покращення механічних, технологічних властивостей та корозійної стійкості алюмінієві бронзи додатково легують Mn та Ni.

З викладеного вище витікає, що для можливого поєднання переваг в частині рівня потрібних влас-

тивостей як олов'яних так і алюмінієвих бронз доцільно дослідити фізичні та ливарні властивості сплавів сумісної системи Cu-Sn-Al, відомості про які на сьогодні відсутні.

Мета та завдання досліджень. Мета досліджень – визначення фізичних та ливарних властивостей олов'яно-алюмінієвої бронзи, що містить Sn – до 6,73 % та Al – до 7,53 %, за масою. Завдання досліджень – визначення питомої щільності бронзи при нормальній температурі, температуру солідус і ліквідус, температуру переходу литої бронзи з пластичного в пружний стан при її охолодженні в ливарній формі, оцінка схильності бронзи до появи у виливках тріщин і пригару на їх поверхні при заливанні в піщано-рідкоскляну ливарну форму, визначення величини вільної та абсолютно утрудненої лінійної усадки литої бронзи, встановлення зв'язку лінійної усадки бронзи від вмісту в ній легуючих елементів та величини показника міцності при ударному вигині за нормальної температури.

Методика досліджень. У дослідженнях для приготування експериментальних бронз використовували мідь М2, олово марки О2, алюміній марки А6, залізо – сталь марки Ст3, цинк марки Ц1,

свинець марки С3. Плавки проводили у графітовому тиглі металоємністю 5 кг (по міді) в індукційній печі під шаром деревного вугілля. Температуру розплаву вимірювали W-Mo термопарою у комплекті з електронним потенціометром КСП-4. На прикінці плавки розплави олов'яних БрО5Ц5С5 (ГОСТ 613) та безолов'яних бронз БрА9ЖЗЛ (ГОСТ 493) розкислювали фосфористою міддю. Розплави бронз системи Cu-Sn-Al при плавках не розкислювали.

Температуру ліквідус і солідус сплавів визначали за результатами термографування розплаву, що твердіє, для чого незахищений гарячий спай хромель - алюмелевої термопари діаметром 0,5 мм до заливки розміщували в ливниковій воронці ливарної форми. Реєстрацію температури проводили електронним потенціометром марки АТ4208.

Зразки для досліджень виготовляли шляхом заливки розплаву бронзи з перегрівом 100...120 °С у сталеві (сталь Ст3) кокілі з гладкою та ребристою робочою поверхнею, які мали початкову температуру 100...110 °С. Вигляд робочих поверхонь використаних кокілів представлено на рис. 1.

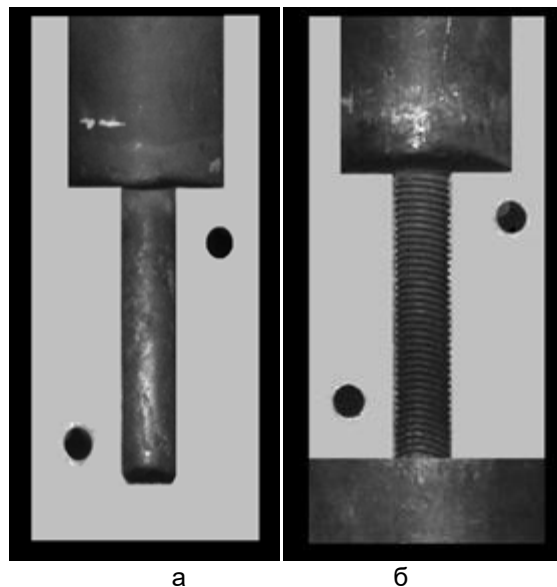


Рисунок 1. Вигляд робочих поверхонь гладкого (а) та ребристого (б) кокілей

Величину вільної (α_C) та абсолютно утрудненої (α_{A3}) лінійної усадки визначали на зразках $\varnothing 16 \times 85$ мм, які виготовляли та заміряли за методикою роботи [7].

Відповідно до [7] залитий в гладкий кокіль зразок витягували з кокілю після 5...7 с з моменту закінчення заливки і охолоджували на повітрі. Залитий в ребристий кокіль зразок витягували з кокілю через 24 години з моменту закінчення заливки та його охолодження з кокілем на повітрі.

Після досягнення зразками нормальної температури проводили замірювання їх довжини за допомогою електронного штангенциркуля, який за-

безпечував похибку вимірювання не більше 0,01 мм. Величину лінійної усадки отриманих зразків розраховували за формулою, %:

$$\alpha = 100 \frac{l_K - l_0}{l_K}, \quad (1)$$

де l_K , l_0 – довжини робочої порожнини кокілю і довжина зразка відповідно, мм.

У порівняльних дослідженнях зі схильності бронз до утворення пригару та на рідкоплинність використовували бронзи: перспективна БрО3А3, БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ.

Оцінку схильності до пригару проводили візуально щодо наявності пригару та його товщини на поверхні циліндричних зразків бронзи $\varnothing 30 \times 120$ мм відлитої у піщано-рідкоскляну форму (ПРФ) схема та загальний вигляд якої представлено на рис. 2.

Для виготовлення ПРФ використовували суміш кварцового піску, що містить глину до 0,1% і 2,5%

(за масою) рідкого натрієвого скла питомою щільністю $1,42 \text{ г/см}^3$ і силікатним модулем 2,9. Такі форми виготовляли шляхом структурування кварцового піску, плакованого рідким склом у паромікрохвильовому середовищі відповідно до методики роботи [8].

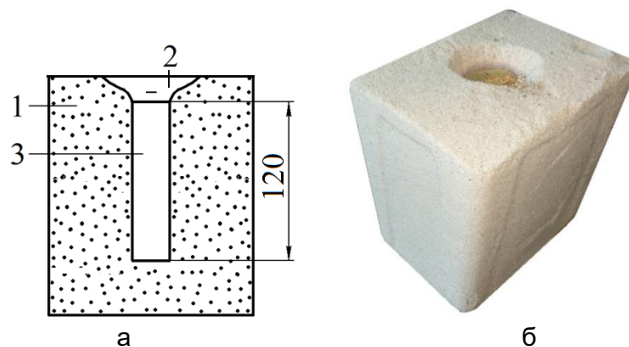


Рисунок 2. Схема ПРФ для виготовлення зразків циліндричної форми $\varnothing 30 \times 120$ мм (а) та загальний вигляд залитої ПРФ (б): 1 – ливарна форма; 2 – ливникова воронка; 3 – робоча порожнина ПРФ

Для виготовлення ПРФ проводили сушіння плакованого кварцового піску та його структурування мікрохвильовим випромінюванням із частотою 2,45 ГГц в печі з магнетроном потужністю 700 Вт, відповідно, на повітрі та у середовищі насиченої водяної пари масою 1 г з розрахунку на 1 кг плакованого кварцового піску.

Рідкоплинність бронзи оцінювали довжиною заповненого каналу спіральної проби за ГОСТ 16438. В іспитах розплави бронз з перегрівом $130 \dots 150$ °C заливали в форми з сирію піщано-глинистої суміші, що попередньо були підсушені на повітрі впродовж 24 годин.

Схильність бронзи БрОЗА3 до утворення гарячих та холодних тріщин оцінювали за результатами візуального (при збільшенні $\times 4$) дослідження поверхні зразків, відлитої в кокілі з ребристою робочою поверхнею. Бронзу вважали схильною до утворення тріщин у разі виявлення хоча б слідів виходу тріщини на будь якій її поверхні.

Температуру переходу сплаву з пластичного в пружний стан при охолодженні в ливарній формі визначали за методикою [7] та розраховували за формулою:

$$t_{\text{пп}} = t_s \cdot \frac{\alpha_{\text{АЗ}}}{\alpha_c}, \quad (2)$$

де температура солідус (t_s) вказана у градусах Цельсія.

Питому щільність литої бронзи визначали розрахунком після визначення маси зразків (M_0) зважуванням та розрахунку їх об'єму (U_0) при 20 ± 1 °C в результаті вимірів габаритних розмірів за формулою:

$$\rho = M_0 / U_0. \quad (3)$$

Вимірювання розмірів у роботі проводили штангенциркулем з точністю 0,01 мм.

Зразки ($10 \times 10 \times 55$ мм) для випробувань бронзи на ударний вигин виготовляли механічним шляхом з тріфевидних проб за ISO 148-1:2016, отриманих заливкою розплаву бронзи в ПРФ. Випробування зразків на ударний вигин проводили за нормальної температури на маятниковому копрі марки PSW 30.

Контроль хімічного складу сплавів здійснювали на прецизійному аналізаторі EXPERT 4L на зразках, вирізаних з проб.

Мікроструктурні дослідження проводили на металографічних мікрошліфах, приготуваних за стандартними методиками [9...11] на оптичному мікроскопі Neophot-21.

Для встановлення взаємозв'язку між показником вільної лінійної усадки, вмістом в бронзі легуючих елементів використали комплексний показник (K_X):

$$K_X = \frac{Al}{(0,01 + Al + Sn)^{0,25}} + \frac{Sn}{(0,01 + Al + Sn)^{0,0001}}, \quad (4)$$

де Al, Sn – масовий вміст алюмінію та олова в бронзі відповідно, %.

За результатами визначення величин досліджуваних параметрів та розрахунку K_X величину достовірності апроксимації R^2 та відповідні залежності будували з використанням комп'ютерної програми EXEL.

Результати досліджень. Вміст легуючих елементів досліджуваних бронз, розрахункові значення коефіцієнта K_X , величина ударного вигину при кімнатній температурі, вільна та абсолютно утруднена лінійна усадка міді та її сплавів з Sn (до 6,73 %) і Al (до 7,53 %), визначених відповідно до прийнятої у роботі методики, наведено у табл. 1.

Залежності вільної та абсолютно утрудненої лінійної усадки міді та її сплавів від величини K_X та ударного вигину при кімнатній температурі, побудовані за даними табл. 1, представлені на рис. 3 та рис. 4.

довані за даними табл. 1, представлені на рис. 3 та рис. 4.

Таблиця 1

Вміст легуючих елементів (Al, Sn – мас. %), коефіцієнт K_X , величина ударного вигину при кімнатній температурі (KCU), вільна (α_B) та абсолютно утруднена (α_{AY}) лінійна усадка міді та її сплавів з Al та Sn

Al, %	3,77	4,18	3,86	3,11	7,53	1,02
Sn, %	4	4,46	3,86	1,42	0	1,30
K_X	6,257	6,9	6,18	3,55	4,55	2,13
α_B , %	1,27	1,24	1,34	1,69	1,53	1,9
α_{AY} , %	0,39	0,35	0,44	0,68	0,75	0,58
t_S , °C	968	957	971	1033	1042	1043
$t_{пп}$, °C	297	270	319	416	511	318
KCU, Дж/см ²	55	45	68	172	137	182
Al, %	0	6,32	2,31	0	5,64	1,47
Sn, %	6,73	1,37	6,76	0	2,57	3,30
K_X	6,73	5,16	8,09	0	5,90	4,49
α_B , %	1,27	1,46	1,16	2,3	1,45	1,55
α_{AY} , %	0,35	0,66	0,33	0,46	0,52	0,75
t_S , °C	935	1013	931	1083	987	992
$t_{пп}$, °C	258	458	265	217	354	480
KCU, Дж/см ²	49	105	22	197	75	150

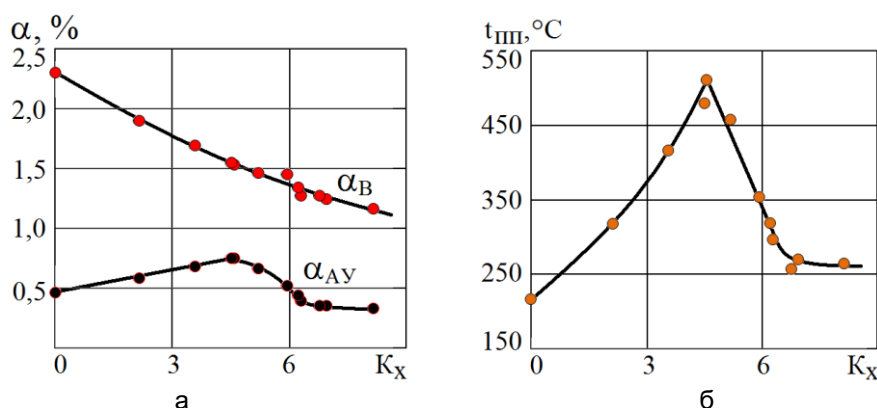


Рисунок 3. Залежність вільної та абсолютно утрудненої лінійної усадки міді та її сплавів (а), а також температури переходу бронзи з пластичного в пружний стан (б) від величини K_X

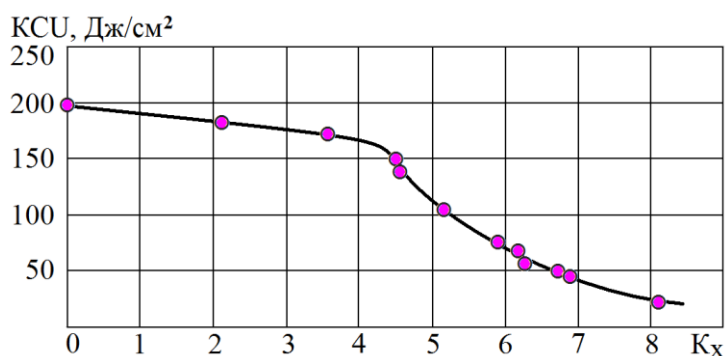


Рисунок 4. Залежність ударного вигину від величини K_X

Рівняння регресії залежності $\alpha_B = f(K_X)$, представленої на рис. 3,а та розрахованої за програмою Excel, при величині достовірності апроксимації $R^2=0,989$ має вигляд:

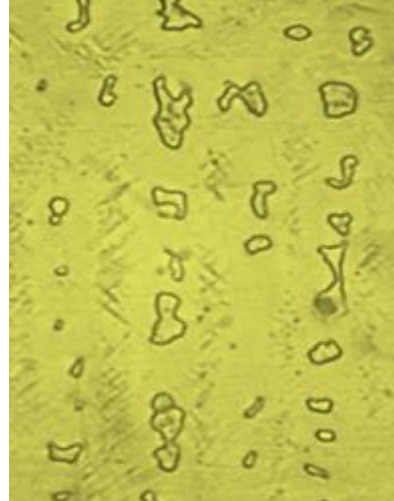
$$y = 2,3013 - 0,1976 \cdot x + 0,0068 \cdot x^2. \quad (5)$$

Аналіз залежностей на рис. 3 і рис. 4 показує, що між досліджуваними параметрами та комплексним показником хімічного складу системи Cu-Sn-Al існує тісний зв'язок. При цьому, слід зазначити, що у залежностей $\alpha_{\text{дУ}}$, $t_{\text{пп}}$, $K_{\text{CU}} = f(K_{\text{X}})$ спостерігаються три ділянки, на яких кардинально змінюється характер перебігу залежностей. Щодо показника K_{X} це (див. рис. 3 та рис. 4): ділянка (I) – $0 \leq K_{\text{X}} \leq 4,5$; ділянка (II) – $4,5 < K_{\text{X}} \leq 7,0$; ділянка (III) – $K_{\text{X}} > 7,0$. Зміни характеру

поведінки зазначених вище залежностей при переході від ділянки I до ділянки II та від ділянки II до ділянки III, які спостерігаються на рис. 3 та рис. 4, очевидно, зумовлені різним фазовим складом досліджених бронз відповідно до специфічної кінетики структуроутворення сплавів в кожному з розглянутих випадків. Про це свідчать результати мікроструктурних досліджень відповідних бронзових зразків, результати яких представлені на рис. 5.



а



б



в

Рисунок 5. Мікроструктури ($\times 1000$) бронз з величиною $K_{\text{X}}=2,4$ (а), $K_{\text{X}}=4,9$ (б), $K_{\text{X}}=7,6$ (в)

Дані мікроструктурного аналізу свідчать про те, що всі три бронзи при незначному вмісті основних компонентів (алюмінію, олова або алюмінію з оловом сумісно), тобто сплави з показником $0 \leq K_{\text{X}} \leq 4,5$, мають однофазну структуру α -Cu твердого розчину (див. рис. 5 а). У сплавах із розміром показника $4,5 < K_{\text{X}} \leq 7,0$ зафіксована двофазна структура α -Cu твердого розчину та стабілізованою у метастабільній для неї області діаграми фазових рівноваг високотемпературною β -фазою (див. рис. 5 б). Фазові переходи при формуванні цієї високотемпературної проміжної хімічної сполуки у трикомпонентній системі Cu-Sn-Al більш складні і пов'язані із послідовною реалізацією евтектико-перитектичних перетворень із початковим домінуванням структуроутворення за системою фазових рівноваг компонентів Cu-Al, а далі – Cu-Sn. Така закономірність більш детально буде розглянута у наступних роботах, присвячених безпосередньо вказаному об'єкту дослідження. Сплави з $K_{\text{X}} > 7,0$ демонструють наявність евтектоїдної складової у структурних ділянках

вихідних β -фаз. Тобто, у сплавах з'являється ще одна, третя фаза як продукт трифазної реакції: $\beta\text{-Cu}_5\text{Sn} \rightarrow \alpha\text{-Cu} + \delta\text{-Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Відомо [12], що ці додаткові продукти твердофазних перетворень мають здебільшого складні, низького класу симетрії та в декілька разів більший параметр решітки ніж α -Cu матриця. Такий природний процес закономірно впливає на показники фізичних, механічних та експлуатаційних властивостей, які наразі вивчаються у нааявній роботі.

З точки зору раціональності величин фізичних і ливарних властивостей, що визначаються (див. рис. 3 і рис. 4), то з числа можливого вмісту олова і алюмінію в системі Cu-Sn-Al найбільш перспективною є бронза з 3 ... 4% (за масою) кожного з зазначених легуючих компонентів, що відповідає величині $K_{\text{X}}=4,9 \dots 6,3$.

Вигляд вибитих із ПРФ зразків із бронзи БрОЗАЗ, БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ, а також зразків із бронзи БрОЗАЗ, відлитих у кокіль, представлений на рис. 6.

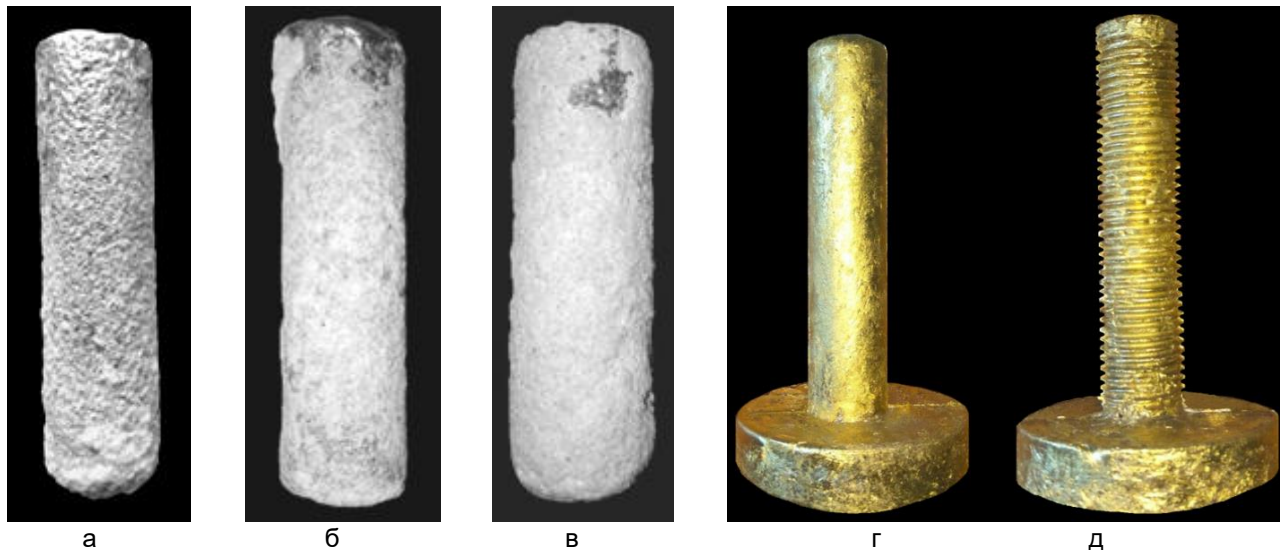


Рисунок 6. Вигляд зразків з бронзи БрО3А3 (а), БрО5Ц5С5 (б), БрА9ЖЗЛ (в) після вибивання з ПРФ форми та зразків з бронзи БрА3О3, відлитих в гладкий (в) та ребристий (д) кокіль

Аналіз зображень на рис. 6 показує, що на поверхні зразків із бронзи БрО3А3 (див. рис. 6,а), як і на поверхні зразків із бронзи БрО5Ц5С5 (див. рис. 6,б) та БрА9ЖЗЛ (див. рис. 6,в) при їх заливанні у ПРФ спостерігається легко відокремлюваний від зразків термічний пригар. У той же час, при литті у сталевий кокіль з чистою робочою поверхнею зразки з бронзи БрО3А3 характеризуються гладкою поверхнею (див. рис. 6, г) і чітким рельєфом поверхні (див. рис. 6, д). При цьому, у зразка, що був

отриманий у кокіль з ребристою робочою поверхнею, відсутні будь-які (холодні, гарячі) тріщини, що свідчить про відсутність схильності даної бронзи до утворення холодних і гарячих тріщин під час затвердіння та охолодження в ливарній формі в умовах утрудненої усадки.

Рідкоплинність бронз БрО3А3, БрО5Ц5С5 і БрА9ЖЗЛ представлена у вигляді діаграми на рис. 7.

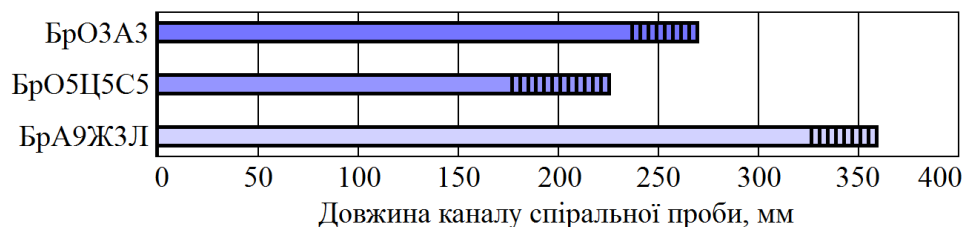


Рисунок 7. Рідкоплинність бронз по спіральній пробі, виготовленої з ПРФ

Аналіз діаграми на рис. 7 свідчить, про те, що рідкоплинність бронзи БрО3А3 менша за рідкоплинність бронзи БрА9ЖЗЛ, але більша за рідкоплинність олов'яної бронзи БрО5Ц5С5. Ця закономірність пояснюється вирішальним впливом інтервалу кристалізації досліджуваних сплавів на їхню рідкоплинність. Тобто, отриманий результат підтверджує відомий в ливарному виробництві факт про те, що зі збільшенням інтервалу кристалізації, за інших рівних умов, рідкоплинність сплавів зменшується [1,4,5].

За результатами досліджень встановлено, що для бронзи БрО3А3:

- температура ліквідус (t_L) – 1037...1050 °C;
- температура солідус (t_S) – 955...997 °C;
- абсолютно утруднена лінійна усадка ($\alpha_{\text{ЛУ}}$) – 0,39...0,43%;

- вільна лінійна усадка ($\alpha_{\text{В}}$) – 1,31...1,49%;
- температура переходу із пластичного в пружний стан ($t_{\text{ПУ}}$) – 255...305 °C;
- уявна щільність при нормальній температурі – 8500±50 кг/м³;
- ударний вигін (КСУ) – 50...120 Дж/см².

Всі вищезазначені якісні оцінки литих зразків свідчать про досить високий рівень ливарних та технологічних властивостей бронзи БрО3А3 як ливарного матеріалу.

Висновки. Вперше визначено ряд фізичних та ливарних властивостей бронз системи Cu-Sn-Al із вмістом Al до 7,53 % та Sn до 6,73 %. Вперше встановлено, що лінійна усадка таких бронз, температура переходу з пластичного в пружний стан при охолодженні після затвердіння та величина ударного вигину при нормальній температурі за-

лежать від їх структури, тобто від фазового складу, який визначається вмістом в бронзі її легуючих елементів.

Всі отримані в цих дослідженнях якісні та кількісні показники та оцінки фізичних та ливарних властивостей бронзи БрОЗА3 свідчать про їх до-

сить високий рівень. У зв'язку з цим бронзу БрОЗА3, яка формально за концентрацією основних компонентів відноситься до категорії таких, що деформуються, можна рекомендувати як ливарний матеріал.

Бібліографічний опис

1. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник для вузов. / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков. 2-е изд., доп. и перераб. Москва : МИСИС, 1996. 504 с.
2. Мысик Р.К., Сулицин А.В., Брусницын С.В. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов: учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. 140 с.
3. Материаловедение : учебник для вузов. / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. 8-е издание, стереотип. Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
4. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. 3-е изд. Москва : Металлургия, 1974, 488 с.
5. Меркулова Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб. пособие. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2008. 312 с.
6. Алюминиевые бронзы. URL: https://vuzlit.com/2086363/alyuminiewye_bronzy.
7. Ливарні властивості металів і сплавів для прецизійного лиття: підручник для вищих навчальних закладів. / В.О. Богуслаєв, С.І. Реп'ях, В.Г. Могилащенко, З.А. Івченко та ін.; під ред С.І. Реп'яха та В.Г. Могилащенка: 2-е вид. доп. та доопр. Запоріжжя: АТ "МОТОР СІЧ", 2016. 474 с.
8. Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V., Bilyi O.P. Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. № 1. С. 68-77.
9. ASTM E3 – 11 (2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
10. Коваленко В.С. Металлографические реактивы / В.С. Коваленко. Москва : Металлургия, 1981. 120 с.
11. Беккерт М. Способы металлографического травления : справочное издание. Перевод с нем. / М. Беккерт, Х. Клемм Москва.: Металлургия, 1988. 400 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва : Машиностроение, 2001.

References

1. *Proizvodstvo otlivok iz splavov cvetnykh metallov: uchebnik dlya vuzov*. [Production of castings from non-ferrous alloys: a textbook for universities] / A.V. Kurdyumov, M.V. Pikunov, V.M. Chursin, E.L. Bibikov. 2-e izd., dop. i pererab. Moskva : MISIS, 1996. 504 p.
2. Mysik R.K., Sulicin A.V., Brusnicyn S.V. *Litejnye splavy na osnove tyazhelykh cvetnykh metallov: uchebnoe posobie*. [Casting alloys based on heavy non-ferrous metals: a tutorial] Ekaterinburg : Izd-vo Ural. un-ta, 2016. 140 p. (in Russian).
3. *Materialovedenie : uchebnik dlya vuzov*. [Materials science: a textbook for universities] / B.N. Arzamasov, V.I. Makarova, G.G. Mulin i dr.; pod obshch. red. B. N. Arzamasova, G.G. Muhina. 8-e izdanie, stereotip. Moskva : Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2008. 648 p.
4. Smiryagin A.P., Smiryagina N.A., Belova A.V. *Promyshlennyye cvetnyye metally i splavy* [Industrial non-ferrous metals and alloys]. Moskva : Metallurgiya, 1974. 488 p.
5. Merkulova G.A. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh splavov: ucheb. posobie* [Metal science and heat treatment of non-ferrous alloys: textbook. allowance]. Krasnoyarsk : Sib. feder. un-t, 2008. 312 p.
6. Alyuminiewye bronzy. [Aluminum bronzes.]. URL: https://vuzlit.com/2086363/alyuminiewye_bronzy.
7. *Lyvarni vlastyivosti metaliv i splaviv dlia pretsyziinoho lyttia: pidruchnyk dlia vyshchykh uchbovykh zakladiv*. [Foundry properties of metals and alloys for precision casting: a textbook for higher education institutions] / V.O. Bohuslaiev, S.I. Repiakh, V.H. Mohylyatenko, Z.A. Ivchenko ta in.; pid red S.I. Repiakha ta V.H. Mohylyatenka: 2-e vyd. dop. ta doopr. Zaporizhzhia: AT "MOTOR SICH", 2016. 474 p.
8. Solonenko L.I., Repiakh S.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V., Bilyi O.P. Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. № 1. P. 68-77.
9. ASTM E3 – 11 (2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.
10. Kovalenko V.S. *Metallograficheskie reaktivy* [Metallographic reagents] / V.S. Kovalenko. Moskva : Metallurgiya, 1981. 120 p.
11. Bekkert M. *Sposoby metallograficheskogo travleniya : spravochnoe izdanie*. [Methods of metallographic etching: a reference book.] Perevod s nem. / M. Bekkert, H. Klemm Moskva.: Metallurgiya, 1988. 400 p.
12. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: spravochnik v 3-h tomah* [State Diagrams of Binary Metal Systems: A Handbook in 3 Volumes] / Pod red. N.P. Lyakisheva. Moskva : Mashinostroenie, 2001.

УДК 621.74

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.06>

Білий О.П., Солоненко Л.І., Осипенко І.О., Усенко Р.В., Реп'ях С.І., Хричиков В.Є.
Дослідження умов утворення усадкової раковини в нижній шийці
прокатних валків виконання СПХН-60

Bilyi O.P., Solonenko L.I., Osipenko I.O., Usenko R.V., Repyakh S.I., Khrychikov V.E.
Investigation of closed cavity conditions in the bottom of cast rolls
СПХН-60

В роботі досліджена можливість попередження виникнення усадкових раковин закритого типу в нижніх шийках чавунних прокатних валків виконання СПХН-60 за рахунок зміни теплофізичних та розмірних параметрів елементів комбінованої ливарної форми, яку на сьогодні використовують в ливарних цехах.

Дослідження виконано за результатами термографування реальних валків виконання СПХН-60, адаптування отриманих даних та комп'ютерного моделювання процесу затвердіння чавунних валків в комбінованій кокільно-піщаній формі, а також вперше розробленого параметричного критерію послідовного затвердіння в системі нижня шийка валку та його бочки.

Встановлено закономірності комплексного впливу діаметрів бочки і нижніх шийок валків, розмірів і теплофізичних параметрів матеріалів комбінованої форми на послідовність затвердіння даних елементів виливка. Отримані дані свідчать про те, що підвищення рівня теплофізичних властивостей формувальної суміші для нижньої шийки валка в межах використання відомих на сьогодні вогнетривких неметалевих матеріалів не дозволяє попередити виникнення усадкової раковини в нижній шийці валків виконання СПХН-60. Підвищення рівня теплоакumuлюючої здатності формувальної суміші для нижньої шийки валка до $10000 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{0.5} / (\text{м}^2 \cdot \text{град})$ дозволить попередити виникнення усадкової раковини в нижній шийці валків виконання СПХН-60, але не є доцільним у зв'язку з появою шару вибіленого чавуну в нижній шийці, що неприпустимо для будь-якого прокатного валку. Для вирішення даної задачі рекомендовано для валків виконання СПХН-60 використовувати екранування валкової комбінованої форми в певний момент часу затвердіння розплаву в бочці.

Мета роботи – дослідити можливість попередження виникнення усадкових раковин закритого типу в нижніх шийках прокатних валків за рахунок змін теплофізичних параметрів їх формувальних сумішей.

Методика. В роботі використано метод термографування та комп'ютерного моделювання за програмою LVMFlow.

Наукова новизна. Вперше встановлено закономірності комплексного впливу теплофізичних та розмірних параметрів елементів комбінованої ливарної форми на виникнення усадкової раковини в нижній шийці прокатних валків виконання СПХН-60.

Практична значущість. Використання результатів досліджень дозволить скоротити час та витрати на технологічні зміни виготовлення прокатних валків виконання СПХН-60 з метою попередження виникнення в їх нижніх шийках усадкових раковин шляхом зміни використовуваних формувальних матеріалів та розмірів конструктивних елементів комбінованої ливарної форми.

Ключові слова: прокатний валок, кокіль, суміш, усадкова раковина, затвердіння, чавун, виливок

The paper investigates the possibility of preventing the occurrence of closed-type shrinkage shells in the lower necks of СПХН-60 iron rolling rolls by changing the thermophysical and dimensional parameters of the elements of the combined foundry mold, which is currently used in foundries.

The research was carried out based on the results of thermography of real rolls of СПХН-60, adaptation of the obtained data and computer modeling of the process of hardening of cast iron rolls in the combined casting-sand mold, as well as the first developed parametric criterion of sequential hardening in the system of the lower neck of the roll and its barrel. The regularities of the complex influence of the diameters of the barrel and the lower necks of the rolls, the sizes and thermophysical parameters of the materials of the combined form on the sequence of solidification of these casting elements have been established. The obtained data indicate that increasing the level of thermophysical properties of the molding mixture for the lower neck of the roll within the limits of the use of currently known refractory non-metallic materials does not prevent the occurrence of a shrinkage shell in the lower neck of the rolls of СПХН-60 execution. Increasing the level of the heat-accumulating capacity of the forming mixture for the lower neck of the roll to $10000 \text{ W} \cdot \text{s}^{0.5} / (\text{m}^2 \cdot \text{°C})$ will prevent the occurrence of a shrinkage shell in the lower neck of the rolls of СПХН-60 performance, but it is not expedient due to the appearance of a layer of bleached iron in the lower neck, which is unacceptable for any rolling mill.

To solve this problem, it is recommended for СПХН-60 rolls to use shielding of the roll combined form at a certain moment of solidification of the melt in the barrel.

Purpose of the work is to investigate the possibility of preventing the occurrence of closed-type shrinkage shells in the lower necks of rolling rolls due to changes in the thermophysical parameters of their forming mixtures.

Methodology. The work uses the method of thermography and computer modeling using the LVMFlow program.

Originality. For the first time, the regularities of the complex influence of thermophysical and dimensional parameters of the elements of the combined foundry mold on the occurrence of a shrinkage shell in the lower neck of the СПХН-60 rolling rolls were established.

Білий О.П.,	
Солоненко Л.І.,	
Осипенко І.О.,	
Усенко Р.В.,	
Реп'ях С.І.,	
Хричиков В.Є.	

Practical value. The use of the research results will allow to reduce the time and costs for technological changes in the production of СПХН-60 rolling rolls in order to prevent the occurrence of shrinkage shells in their lower necks by changing the used forming materials and the dimensions of the structural elements of the combined foundry mold.

Key words: rolling roll, mold, mixture, shrink shell, solidification, cast iron, casting

Вступ. При виготовленні вибілених валків, бочка яких формується в забарвленому вогнетривкою фарбою кокilі, раковини і пухкості, як правило, виникають в тих випадках, коли при заливці надливна частина форми виявляється не повністю заповненою або її об'єм не відповідає розмірам валка. У разі виробництва дрібних і середніх за масою вибілених валків з короткою бочкою (до 1200 мм) і відносно товстою шийкою, надлив, як правило, заповнюють повністю. Для успішної роботи надливу в таких випадках надливну надставку просушують і заздалегідь нагрівають до температури не менше 80 °С. У міру твердіння чавуну у формі у ряді випадків надливну надставку доливають добре перегрітим чавуном.

Надлив великотоннажних валків, як правило, доливають перегрітим первинним чавуном вже через 20 хв після закінчення заливки, а надалі ще 2...4 рази через кожні 30...40 хв до повного твердіння розплаву в надливі. Після кожної доливки дзеркало розплаву в надливі утеплюють вогнетривким матеріалом утеплювача. На деяких підприємствах замість утеплювача практикують електрообігрів надливу.

Для валків з шийками, які вирізують з бочки по закінченні заливки форми надлив надалі не доливають, щоб уникнути заклинювання виливка у формі в результаті попадання розплаву в проміжок

між стінкою кокilю і валка. Проте, надлив таких валків утеплюють деревним вугіллям, що попереджує попадання в проміжок між валком і кокilем фосфідної евтектики, яка вичавлюється з серцевини надливу в процесі лінійної усадки матеріалу валка.

Проте, не дивлячись на різноманітність вживаних способів і матеріалів валків, що забезпечують достатнє живлення, проблема виникнення усадкової раковини у сполученні нижньої шийки і бочки на сьогодні залишається не вирішеною, оскільки усі наведені вище заходи спрямовані лише на попередження виникнення усадкових дефектів в бочці і верхній шийці валка.

Аналіз літературних даних. Причиною утворення будь-якого усадкового дефекту є припинення живлення фронту кристалізації від об'ємів рідкого металу, що сполучаються з цим елементом виливка. Тому для отримання виливка без усадкової раковини і пухкості повинна виконуватися умова послідовності твердіння усіх суміжних елементів виливка від його нижнього до верхнього елементу і надливу на ньому [1...3].

Стосовно сортопрокатних валків, що виготовляють в комбінованих ливарних формах, етапи виникнення усадкових раковин сполучень нижньої шийки з бочкою валка можна пояснити схемою на рис. 1.

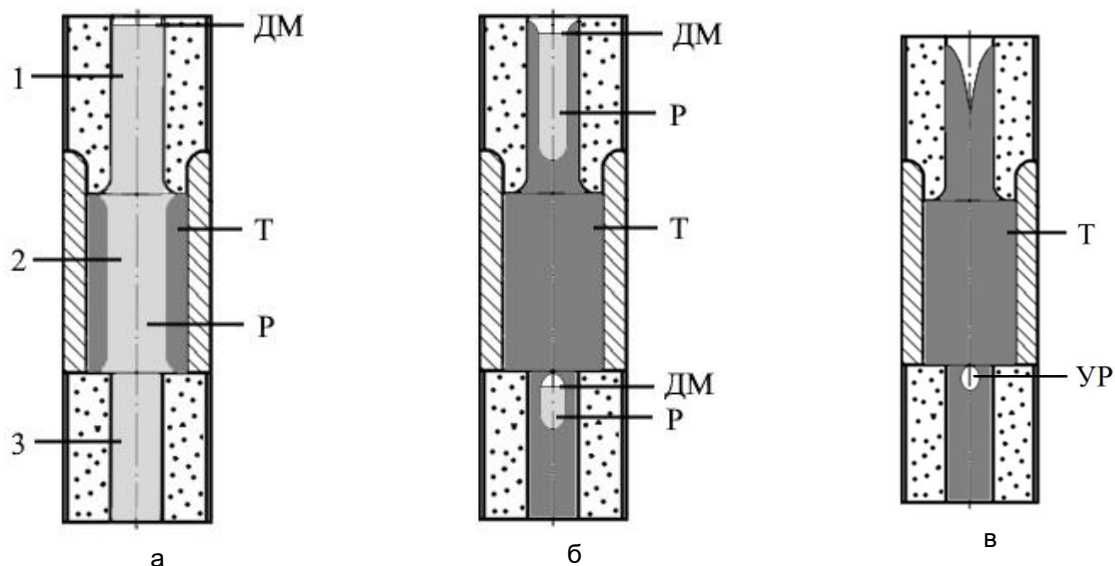


Рисунок 1. Схеми етапів виникнення усадкової раковини закритого типу в нижній шийці сортопрокатного валка: 1 – верхня шийка валка; 2 – бочка валка; 3 – нижня шийка валка; ДМ – дзеркало металу; Р – розплав; Т – тверда фаза; УР – усадкова раковина; а – вихідний стан; б – утворення термічних вузлів; в – утворення усадкової раковини

Відповідно до рис. 1, а, перший етап твердіння сортопрокатного валка у ливарній формі характеризується інтенсивним ростом твердої фази по периметру бочки. Це обумовлено тим, що даний

елемент валка оформлений чавунним кокilем – матеріалом з дуже великим коефіцієнтом теплоакумуючої здатності. При цьому інтенсивність твердіння чавуну в бочці валка така велика, що

етап його твердіння завершується раніше ніж час твердіння чавуну в шийках валка, що відповідає схемі на рис. 1, б.

В момент завершення твердіння чавуну в бочці у шийках валку виникають термічні вузли. Причиною цього є знижена інтенсивність тепловідводу від розплаву чавуну в шийках до ливарної форми, елементи якої виготовлені з піщаної суміші. Тобто відмінність в діаметрах бочки і шийок в даному випадку була знівельована різницею у величині коефіцієнтів теплоакumuлюючої здатності елементів комбінованої ливарної форми. При цьому, в такий момент часу розплав нижньої шийки перестає жити від надлива через верхню шийку та бочку, а розплав верхньої шийки продовжує жити від надлива, який розташований в її верхній частині. Як результат нестача живлення розплаву нижньої шийки під час затвердіння призводить до виникнення усадкової раковини в області її сполучення з бочкою, про що свідчить схема на рис. 1, в. Тобто, за цієї конструкції і умов охолодження розплаву у формі по відношенню до нижньої шийки не виконується умова послідовного твердіння елементів валка.

Нині існує велика кількість способів попередження виникнення усадкових раковин в виливках, у числі яких – зміна конструкції виливка [4], утеплення надливу [5], електрошлаковий обігрів надливу [6,7], використання ливарної форми з різною величиною теплоакumuлюючої здатності по її висоті, збільшення розмірів надливів, встановлення холодильників на термічних вузлах, розширення інтервалу кристалізації сплаву [3, 8], введення металевих порошків і дроту в розплав, вібрація розплаву [9, 10] тощо.

З точки зору попередження виникнення закритих усадкових раковин у валках найбільш прийнятним є корегування теплофізичних властивостей формувальних матеріалів їх комбінованих ливарних форм. Тобто, відповідно до комбінованої форми, послідовність твердіння чавуну від нижньої шийки до надливу можливо підвищити шляхом зменшення теплоакumuлюючої здатності матеріалу кокілю, або шляхом підвищення термічного опору кокілю (нанесенням вогнетривкої фарби на внутрішню поверхню кокілю, створенням повітряного зазору між поверхнею виливка і кокілю, зниженням перепаду температур між внутрішньою і зовнішньою поверхнями стінок кокілю тощо). В той же час, в нижній шийці збільшити швидкість твердіння чавуну можливо лише шляхом збільшення теплоакumuлюючої здатності матеріалу форми.

Стосовно лиття сортопрокатних валків з числа можливих способів дії і управління швидкістю твердіння бочки і шийки найбільш прийнятними є способи управління термічним опором проміжку між виливком і кокілем. Зокрема, цей варіант управління процесом твердіння валків був реалізований авторами [11]. Недоліком цього технічного рішення є технічна складність його реалізації, починаючи з моменту заповнення проміжку розплавом рід-

кого алюмінію і до моменту його випуску з проміжку.

З викладеного вище витікає, що:

- робота, яка спрямована на дослідження можливостей попередження виникнення усадкових раковин закритого типу в нижніх шийках прокатних валків за рахунок змін теплофізичних параметрів їх формувальних сумішей, є актуальною;

- умовою попередження виникнення закритої усадочної раковини в нижній шийці валка є наступне співвідношення:

$$K_{400} = \frac{\tau_{s(б)}}{\tau_{s(н)}} \geq 1, \quad (1)$$

де $\tau_{s(б)}$, $\tau_{s(н)}$ – час затвердіння розплаву в бочці і нижній шийці валка відповідно.

При цьому, досягаючи виконання співвідношення (1) на практиці слід враховувати ще одну особливість прокатних валків – регламентування структури чавуну у всіх його елементах. Тобто, в шийках валків неприпустимі наявність вибіленого шару і усадкової раковини, в бочці повинен бути вибілений шар регламентованої товщини і серцевина з сірого чавуну. Виходячи з цього, технічне рішення щодо попередження виникнення усадочної раковини в нижній шийці має бути компромісним і забезпечити виконання вимог до якості валків в повному обсязі, тобто матеріал та розміри використовуваних на підприємствах кокілів змінювати неприпустимо.

Мета і завдання досліджень. Мета роботи – дослідити можливість попередження виникнення усадкових раковин закритого типу в нижніх шийках прокатних валків за рахунок змін теплофізичних параметрів їх формувальних сумішей. Задача досліджень – встановити можливість забезпечення формувальною сумішшю виконання умов послідовного затвердіння чавуну від нижньої шийки валка до бочки в комбінованій ливарній формі прокатних валків виконання СПХН-60.

Методика досліджень. Дослідження проводили на чавунному прокатному валку виконання СПХН-60 ТУ У 28.9-00187375-106:2018, який отримують шляхом заливки комбінованої ливарної форми.

Швидкість твердіння і охолодження чавуну у формі визначали за результатами розрахунку, використовуючи термограми, отримані в результаті виміру температури виливка.

Для виміру температури використовували хромель-алюмелеві датчики температури (ХА-термопари) в комплекті з потенціометром КСП-4 і вимірника температури типу РегМик І8 8ТС/10К-[RS458] ИПИ(ИПК)-Щ на 8 каналів, що забезпечувало точність визначення температури з похибкою $\pm 12,5$ °С. Для вимірювань температури використовували ХА-термопари з діаметром електродів 0,5 мм без компенсаційних дрітків. Робочі спаї

термопар захищали кварцовими наконечниками, які розташовували відповідно до схеми рис. 2.

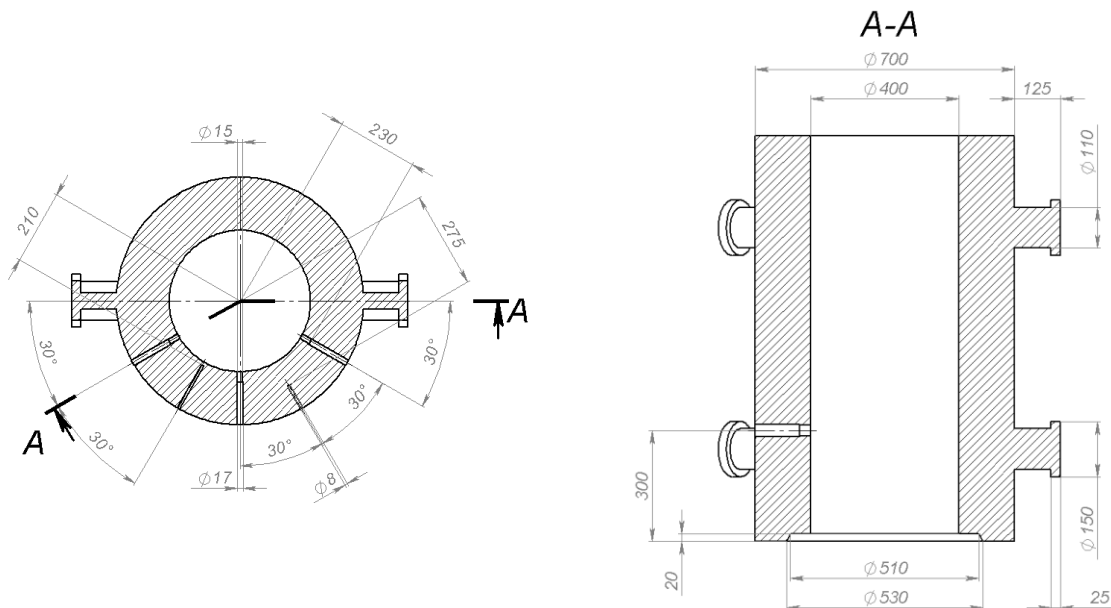


Рисунок 2– Схема розташування направляючих отворів у кокіль для введення термопар

Комп'ютерне моделювання процесу затвердіння та охолодження валків у комбінованій ливарній формі здійснювали в програмі LVMFlow v2.91 з використанням оцифрованих термограм [12, 13] для адаптації отриманих результатів до реальних даних.

Адаптацію комп'ютерної програми до конкретних умов виробництва виливків проводили шляхом порівняльності результатів комп'ютерного моделювання та експерименту. З цією метою, виходячи з умов розв'язуваної задачі, термографували реальний валок, реєструючи зміну його темпера-

тури в осьовій частині бочки. За отриманими даними визначали поправочний коефіцієнт в температурному інтервалі від температури заливки чавуну до його температури солідус.

Результати досліджень. Для встановлення закономірностей і умов виникнення усадкової раковини в нижній шийці валка використовували дані комп'ютерного моделювання, промислового експерименту і параметричного критерію K_{400} , складеного на основі аналізу існуючих аналітичних залежностей з використанням елементів теорії подібності, а також схеми валкана рис. 3.

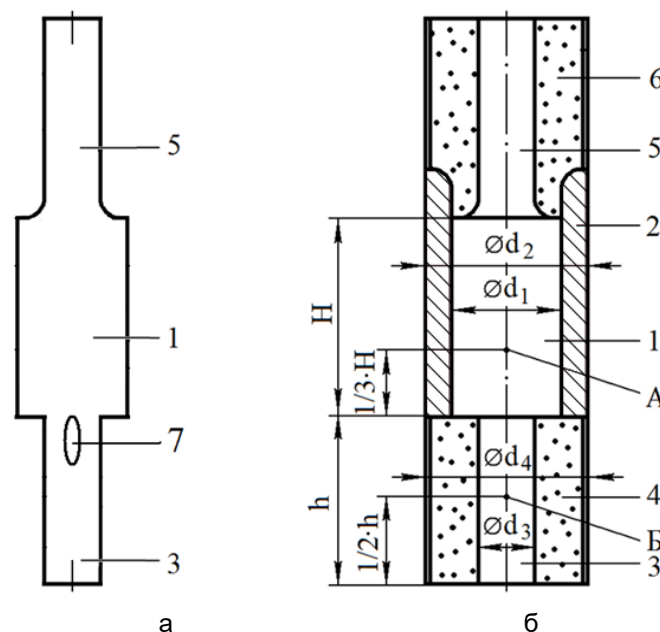


Рисунок 3.– Схема розташування усадкової раковини в нижній шийці валка (а) і основні елементи ливарної форми (б): 1 – бочка валка; 2 – кокіль; 3 – нижня шийка валка; 4 – форма нижній шийки; 5 – верхня шийка; 6 – форма верхній шийки; 7 – усадкова раковина

Відповідно до теорії затвердіння виливків прийнято вважати, що реально процес фільтраційного масопереносу розплаву до фронту затвердіння завершується при утриманні 30...60% за обсягом рідкої фази в області двофазного стану сплаву виливка [14...18]. Проте, для комп'ютерного розрахунку K_{400} (див. 4.1), в якості реперної крапки розрахунків, була прийнята температура солідус чавуну. Таке рішення обумовлене припущенням, відповідно до якого, з точки зору відносного часу досягнення прийнятої температури, їх відносні ве-

личини постійні для незмінних умов тепловідведення від виливка. У зв'язку з цим при проведенні комп'ютерного моделювання гарячі спай термодар розміщували відповідно до схеми (див. А, Б на рис. 3, б).

Для спрощення розрахунку, що було зазначено вище, був розроблений наступний параметричний критерій K_{400} , як співвідношення часу затвердіння чавуну в бочці (див. А на рис. 3, б) і в нижній шийці (див. Б на рис. 3, б):

$$K_{400} = f \cdot \left(\frac{b_2}{b_4}\right)^{0,2} \cdot \left(\frac{d_1}{d_3}\right)^{1,5} \cdot \frac{\left(\frac{b_4^2 \cdot d_4^2 \cdot d_3^2}{b_2^2}\right)^{0,2}}{\left(\frac{d_2^2}{d_1^2} - 0,75\right)^{0,2}}, \quad (2)$$

де f – коефіцієнт пропорційності, що враховує інтенсивність тепловіддачі із зовнішнього боку форми ($f=0,0038$); b_2, b_4 – коефіцієнти теплоакуючої здатності матеріалу кокілю і формувальної суміші для нижньої шийки валка при 400 °С, відповідно; d_1 – внутрішній діаметр кокілю бочки валка; d_2 – зовнішній діаметр кокілю бочки валка; d_3 – внутрішній діаметр форми нижньої шийки валка; d_4 – зовнішній діаметр форми нижньої шийки валка.

$$b = \sqrt{\rho \cdot c \cdot \lambda}, \quad (3)$$

де ρ – щільність; c – питома теплоємність; λ – коефіцієнт теплопровідності.

Встановлено, що реальна температура в центрі валка при охолодженні чавуну від температури заливки до температури солідус за результатами комп'ютерного моделювання може бути розрахована за формулою:

$$t_p = t_k \cdot (1 - 0,0021 \cdot \tau + 0,00008 \cdot \tau^2), \quad (4)$$

де t_k – температура за результатами комп'ютерного моделювання, °С; τ – час охолодження виливка у формі, хв.

Результати експериментальних t_e , комп'ютерних t_k і розрахункових t_p значень за наведеною формулою (4), а також похибки між експериментальними і розрахунковими значеннями температур в осьовій частині валка наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати визначення і розрахунку значень температур в осьовій частині валка

Час, хв	t_e , °С	t_k , °С	t_p , °С	$100(t_e - t_p) / t_e, \%$
5	1222	1230	1219,5	0,2
10	1220	1230	1214,0	0,5
20	1219	1220	1207,8	0,9
30	1206	1189	1199,7	0,5
40	1181	1135	1184,9	-0,3

Аналіз даних табл. 1 показує, що використання поправочного коефіцієнта дозволяє розраховувати величину температури в чавуну у вказаному вище інтервалі з похибкою не більше 1%. В зв'язку з цим формулу (4) використовували в подальших розрахунках при адаптації і інтерпретації результатів комп'ютерного моделювання.

Вихідні дані і результати розрахунків критерію K_{400} за рівнянням (2) і за програмою LVMFlow для форми нижньої шийки валка на основі кварцового піску приведені в табл. 2, а для цирконієвого піску – в табл. 3.

Аналіз даних табл. 2 і 3 показує, що використання критерію K_{400} дозволяє з похибкою не більше 9% розраховувати співвідношення шуканих значень часу твердіння чавуну у валках виконання СПХН-60. Ця обставина дозволяє рекомендувати критерій K_{400} в якості показника технологічності валків виконання СПХН-60, що виготовляють в комбінованих формах і мають вказані вище межі зміни своїх геометричних розмірів.

Таблиця 2

Вихідні дані і результати розрахунку K_{400} для форми нижньої шийки валка на основі кварцового піску

№ з/п	d_1 , мм	d_2 , мм	d_3 , мм	d_4 , мм	b_2	b_4	Розрахункові величини K_{400}		Δ , %
					Вт·с ^{0,5} /(м ² ·град)		рівняння (2)	LVM-Flow	
1	300	700	200	700	12850	990	0,35	0,35	+1,4
2	400	700	200	700	12850	990	0,62	0,62	+1,1
3	500	700	200	700	12850	990	0,99	1,03	-4,2
4	400	700	100	700	12850	990	1,33	1,23	+8,1
5	400	700	200	700	12850	990	0,62	0,62	+1,1
6	400	700	300	700	12850	990	0,40	0,45	-11,7
7	400	700	200	700	12850	990	0,62	0,62	+1,1
8	400	600	200	700	12850	990	0,68	0,64	+6,1
9	400	500	200	700	12850	990	0,77	0,77	-0,8

Примітка. Δ – відносна різниця між даними, розрахованими за рівнянням (2) і за програмою LVMFlow

Таблиця 3

Початкові дані і результати розрахунку K_{400} для форми нижньої шийки валка на основі цирконієвого піску

№ з/п	d_1 , мм	d_2 , мм	d_3 , мм	d_4 , мм	b_2	b_4	Розрахункові величини K_{400}		Δ , %
					Вт·с ^{0,5} /(м ² ·град)		рівняння (2)	LVM-Flow	
1	300	700	200	700	12850	1380	0,38	0,38	-0,9
2	400	700	200	700	12850	1380	0,67	0,68	-1,5
3	500	700	200	700	12850	1380	1,06	1,12	-5,8
4	400	700	100	700	12850	1380	1,43	1,51	-5,2
5	400	700	200	700	12850	1380	0,67	0,68	-1,5
6	400	700	300	700	12850	1380	0,43	0,47	-9,0
7	400	700	200	700	12850	1380	0,67	0,68	-1,5
8	400	600	200	700	12850	1380	0,73	0,70	3,6
9	400	500	200	700	12850	1380	0,82	0,84	-2,2

Примітка. Δ – відносна різниця між даними, розрахованими за рівнянням (2) і за програмою LVMFlow

Для валків виконання СПХН-60 залежності критерію K_{400} від зовнішнього діаметру кокілю при його зміні від 500 до 700 мм, діаметру бочки валка від 300 до 500 мм і діаметру нижньої шийки від 100 до 300 мм при використанні формувальної суміші на основі кварцового піску для форми ниж-

ньої шийки представлено на рис. 4, а на основі цирконієвого піску – на рис. 5.

Залежність критерію K_{400} від коефіцієнту теплоакумуючої здатності формувальної суміші нижньої шийки валка представлена на рис. 6.

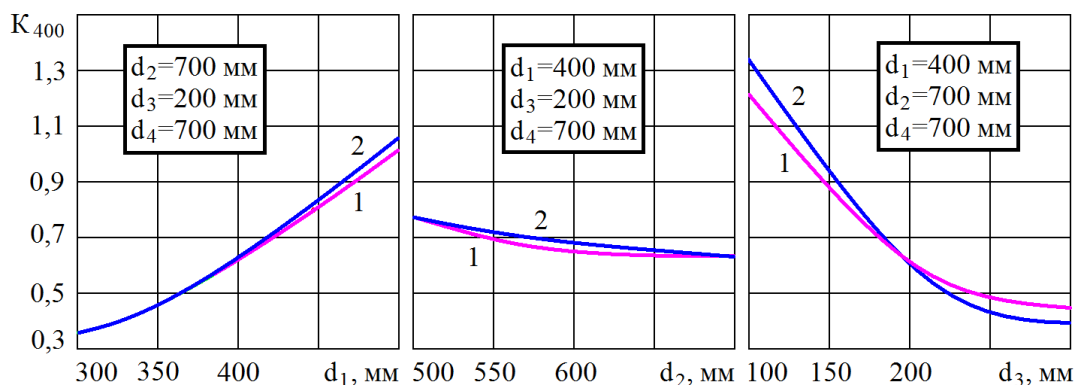


Рисунок 4. Залежність критерію K_{400} від зовнішнього діаметра кокілю (а), діаметра бочки валка (б) і діаметра нижньої шийки (в) при використанні формувальної суміші на основі кварцового піску для форми нижньої шийки: 1 – розрахунок за програмою LVMFlow; 2 – розрахунок за формулою (2)

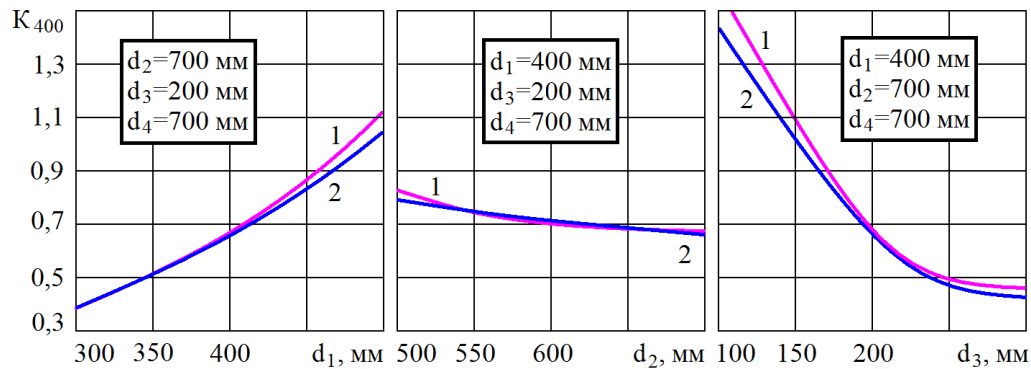


Рисунок 5. Залежність критерію K_{400} від зовнішнього діаметра кокілю (а), діаметра бочки валка (б) і діаметра нижньої шийки (в) при використанні формувальної суміші на основі цирконієвого піску для форми нижньої шийки: 1 – розрахунок за програмою LVMFlow; 2 – розрахунок за формулою (2)

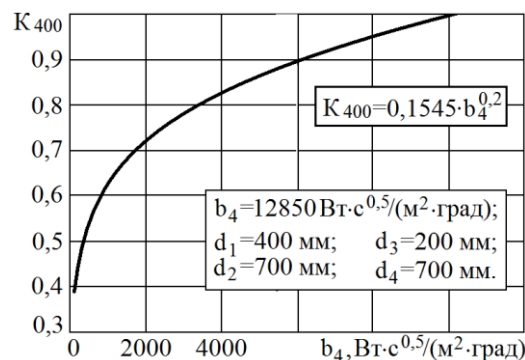


Рисунок 6. Залежність критерію K_{400} від коефіцієнту теплоакумуючої здатності формувальної суміші нижньої шийки валка

Аналіз зображень на рис. 4 та 5 показує, що результати комп'ютерного моделювання та розрахунків за критерієм K_{400} адекватно описують умови усадкових дефектів, що утворюються в нижній шийці.

Обговорення результатів. Аналіз ходу залежностей (рис. 4 і 5) показує, що зі збільшенням внутрішнього діаметра кокілю (бочки валка) коефіцієнт K_{400} збільшується в той час, як зміна товщини кокілю бочки валка не чинить істотного впливу на нього. Збільшення ж внутрішнього діаметру форми нижньої шийки валка негативно позначається на значенні коефіцієнта K_{400} , зменшуючи його величину. Заміна формувальної суміші на основі кварцового піску на формувальну суміш на основі цирконієвого піску привела (на суміш з вищою теплоакумуючою здатністю) до збільшення коефіцієнта K_{400} . Проте, цього збільшення виявляється недостатньо для попередження виникнення усадкової раковини в нижніх шийках валків виконання СПХН-60.

Таким чином, підвищення рівня теплофізичних властивостей формувальної суміші для нижньої шийки валка в межах використання відомих на сьогодні вогнетривких неметалевих матеріалів не дозволить досягти виконання умови (1), що виходить з аналізу ходу залежності, приведеної на рис. 6. Тому для вирішення даної задачі потрібне інше технічне рішення, наприклад, - екранування вал-

кової комбінованої форми в певний момент часу затвердіння розплаву в бочці, про що свідчать дані роботи [11].

Висновки:

1. Збільшення внутрішнього діаметра кокілю бочки валка сприяє зменшенню усадочної раковини в нижній шийці валка. У той же час зміна товщини кокілю бочки валка в досліджених межах не робить істотного впливу на зміну розмірів усадкової раковини в нижній шийці валка.

2. Встановлено закономірності комплексного впливу діаметрів бочки і нижніх шийок валків, розмірів і теплофізичних параметрів матеріалів комбінованої форми на послідовність затвердіння даних елементів виливка.

3. Підвищення рівня теплофізичних властивостей формувальної суміші для нижньої шийки валка в межах використання відомих на сьогодні вогнетривких неметалевих матеріалів не дозволить попередити виникнення усадкової раковини в нижній шийці валків виконання СПХН-60.

4. Підвищення рівня теплоакумуючої здатності формувальної суміші для нижньої шийки валка до $10000 \text{ Вт}\cdot\text{с}^{0.5}/(\text{м}^2\cdot\text{град})$ дозволить попередити виникнення усадкової раковини в нижній шийці валків виконання СПХН-60, але не є доцільним у зв'язку з появою шару вибіленого чавуну в нижній шийці, що неприпустимо для будь-якого прокатного валку.

Бібліографічний опис

1. Нехендзи Ю.А. Стальноелитье. Москва: Металлургиздат, 1948. 766 с.
2. Справочник по чугунонумультию : Справочник / под ред. Н.Г. Гиршовича. -3-е изд., перераб. и доп. Ленинград : Машиностроение, 1978. 758 с.
3. Богуслаев В.О. Ливарні властивості металів і сплавів для прецизійного лиття: підручник для вищих учбових закладів; під ред. С.І. Реп'яха та В.Г. Могилатенка; 2-е вид., доп. та доопр. Запоріжжя : АТ "МОТОР СІЧ", 2016. 474 с.
4. Стальнойслиток : пат. 2368454 РФ : В 22 D 7/00, В 21 В 1/02. № 2007109914 ; заявл. 19.03.07 ; опубл. 27.09.09, Бюл. 27.
5. Теплоизоляционныйвкладыш для футеровки прибыльной надставки изложницы : пат. 2240204 РФ : В 22 D 7/10. № 2003106900 ; заявл. 12.03.03 ; опубл. 20.11.04.
6. Обработкарасплавленныхметалловдвижущейсяэлектрическойдугой : пат. 2296034 РФ : В 22 D 27/02. № 2003120795 ; заявл. 12.12.01 ; опубл. 27.03.07, Бюл. 9.
7. А.с. 1015509 СССР, МКИ H05B3/60. Погружной электронагреватель агрессивной токопроводящей среды / Л.П. Головский, В.Е. Хрычиков, В.Д. Олейник, В.П. Камкин, С.Г. Подрез. № 3376470 ; заявл. 05.01.82 ; опубл. 30.04.83, Бюл. № 16.
8. А.с. 985124 СССР, МКИ С 22 С 37/10. Чугун / О.В. Пузырьков-Уваров, Е.В. Колотило, И.Г. Ермолин, В.А. Рямов, Н.А. Будагьянц, Э.С. Церковский, И.В. Адамов, А.К. Кутафин, Н.А. Николаев, А.А. Филипенков, В.С. Губерт. № 3283175 ; заявл. 29.04.81 ; опубл. 30.12.82, Бюл. № 48.
9. А.с. 1419796 СССР, МКИ В 22 D 13/00. Способ центробежного литья биметаллических валков / А.И. Шевченко, В.Н. Кутузов, В.Г. Урчукин, Н.А. Будагьянц, В.К. Диденко, Б.М. Климковский. № 4151970 ; заявл. 27.10.86 ; опубл. 30.08.88, Бюл. № 32.
10. А.с. 740402 СССР, МКИ В 22 D 27/00, В 22 D 25/00. Устройство для отливкивалков / Н.П. Котешов, В.Е. Хрычиков, А.Н. Слюсарь, Н.С. Козаченко, Ю.Е. Плющ. № 2612876 ; заявл. 13.02.78 ; опубл. 15.06.80, Бюл. № 22.
11. Кащенко Ф.Д., Фетняева Л.А. Прокатные валки с литымиручьями. Москва : Металлургия, 1987. 80 с.
12. Лейбензон В.О. Тверднення металів і металевих композицій : підручник для ВУЗів. Київ: Наукова думка, 2009. 447 с.
13. Кутафин А.К. Исследование процесса затвердевания чугуновых отливок. *Теория и практика металлургии*. 2000. № 6 (20). С. 56-58.
14. Вейник А.И. Теория затвердевания отливок. Москва: Машгиз, 1960. 435 с.
15. Гуляев Б.Б. Литейные процессы. Москва-Ленинград : Машгиз, 1960. 416 с.
16. Рыжиков А.А., Тимофеев Г.И. Исследованиесвойствтвердо-жидкихсплавов методом моделирования. В кн. «Литейные свойства сплавов». Киев : ИПЛ АН УССР, 1973. С. 5-6.
17. Рыжиков А.А., Тимофеев Г.И. Механикакристаллизующейсяотливки. В кн. «Литейные свойства сплавов». Киев : ИПЛ АН УССР, 1972. С. 6-8.
18. Наривский А.В., Моисеев Ю.В., Борисов Г.П. Эффективная вязкость алюминиевых сплавов АЛ2 и АЛ9 в интервале кристаллизации. *Литейное производство*. 1976. № 6. С. 15-16.

Reference

1. NekhendzyYu.A. Caststeel. Moscow: Metallurgizdat, 1948. 766 p.
2. Handbookofironcasting: Handbook / Ed. N.G. Hirshovych. - 3rd ed., revised. andadditionalLeningrad: Mashinostroenie, 1978. 758 p.
3. Boguslaev V.O. Foundrypropertiesofmetalsandalloysforprecisioncasting: textb-okforhighereducationalinstitutions; undertheeditorship S.I. Repyakhaand V.G. Graveyard; 2nd ed., add. andadd. Zaporizhzhia: JSC "MOTOR SICH", 2016. 474 p.
4. Steelingot: Pat. 2368454 RussianFederation: B 22 D 7/00, B 21 B 1/02. No. 2007109914; statement 19.03.07; published 27.09.09, Bul. № 27.
5. Heat-insulatinginsertforliningoftheprofitableextensionoftheizlozhnitsy: pat. 2240204 RussianFederation: B 22 D 7/10. № 2003106900; statement 12.03.03; published 20.11.04.
6. Treatmentofmoltenmetalswith a movingelectricarc: pat. 2296034 RussianFederation: B 22 D 27/02. No. 2003120795; statement 12.12.01; published 27.03.07, Bul. № 9.
7. A.s. 1015509 USSR, MKY H05V3/60. Submersibleelectricheaterofaggressiveconductivemedium / L.P. Golovsky, V.E. Khrychikov, V.D. Oleynyk, V.P. Kamkin, S.G. Undercut№ 3376470; statement 05.01.82; published 04/30/83, Bull. № 16.
8. A.s. 985124 USSR, MKY C22 C37/10. Castiron / O.V. Puzyrkov-Uvarov, E.V. Kolotylo, I.H. Ermolyn, V.A. Ryamov, N.A. Budaghyants, E.S. Tserkovsky, I.V. Adamov, A.K. Kutafin, N.A. Nikolaev, A.A. Filipenkov, V.S. Hubert. № 3283175; statement 29.04.81; published 30.12.82, Bull. № 48.

9. A.s. 1419796 of the USSR, MKY V22 D13/00. The method of centrifugal casting of bimetallic rolls / A.I. Shevchenko, V.N. Kutuzov, V.G. Urchukin, N.A. Budaghyants, V.K. Didenko, B.M. Klimkovsky. No. 4151970; statement 27.10.86; published 30.08.88, Bull. № 32.
10. A.s. 740402 USSR, Moscow State University B22 D27/00, B22 D25/00. Device for casting rolls / N.P. Koteshev, V.E. Khrychikov, A.N. Slyusar, N.S. Kozachenko, Yu.E. Ily. № 2612876; statement 13.02.78; published 15.06.80, Bul. № 22.
11. Kashchenko F.D., Fetnyaeva L.A. Rolled rolls with cast streams. Moscow: Metallurgy, 1987. 80 p.
12. Leibenzon V.O. Solidification of metals and metal compositions: a textbook for universities. Kyiv: Naukova dumka, 2009. 447 p.
13. Kutafin A.K. Investigation of the solidification process of cast iron castings. *Theory and practice of metallurgy*. 2000. № 6 (20). Pp. 56-58.
14. Veynyk A.I. Theory of solidification of castings. Moscow: Mashgiz, 1960. 435 p.
15. Gulyaev B.B. Foundry processes. Moscow-Leningrad: Mashgiz, 1960. 416 p.
16. Ryzhikov A.A., Timofeev G.I. Investigation of the properties of solid-liquid alloys by the method of modeling. In the book "Casting properties of alloys." Kyiv: IPL Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1973. Pp. 5-6.
17. Ryzhikov A.A., Timofeev G.I. Mechanics of crystallized casting. In the book "Casting properties of alloys." Kyiv: IPL Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1972. Pp. 6-8.
18. Naryvskyi A.V., Moiseev Yu.V., Borisov G.P. Effective viscosity of aluminum alloys Al2 and Al9 in the crystallization interval. *Foundry production*. 1976. № 6. Pp. 15-16.

УДК.621.742

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.07>

Селівьорстов В.Ю., Доценко Ю.В., Хричиков В.Є.

Визначення впливу дисперсності залізовмісної складової на технологічні властивості формувальних та стрижневих сумішей

Selivorstov V.Yu., Dotsenko Yu.V., Khrychikov V.E.

Determination of the influence of dispersion of iron-containing component on technological properties of molding and rod mixtures.

Представлені результати досліджень вибору раціонального способу отримання залізовмісної складової різної дисперсності в кульових млинах для формувальних та стрижневих залізофосфатних ХТС, а також вплив дисперсності окалини на міцність суміші даного типу. Встановлено, що для отримання високодисперсної залізовмісної складової фосфатної ХТС в умовах діючого виробництва найбільш раціональним є застосування механічного способу – тобто подрібнення в кульових млинах, оскільки він є ефективним як з технологічної, так і з економічної точки зору, зважаючи, в тому числі, на розповсюдженість даного виду обладнання. Кожен із зразків окалини завантажувався в кульовий млин згідно з інструкцією і подрібнювався протягом 40 хвилин. Кожні 5 хвилин млин зупиняли і відбирали пробу масою 100 грамів, після чого визначався гранулометричний склад окалини в даному зразку. Згідно з літературними джерелами загальноприйнятої класифікації за даними гранулометричного складу не існує [7]. Це пов'язано з різноманітністю цілей, задля яких визначають гранулометричний склад того чи іншого матеріалу. Гранулометричний склад різноманітних матеріалів встановлюється стандартами і технічними умовами, які розробляються для кожного окремо взятого споживача даної сировини. Нормативний документ по визначенню гранулометричного складу окалини металургійних комбінатів на сьогодні невідомий. Визначений гранулометричний склад прокатної окалини після подрібнення її в кульовому млині. Питома поверхня окалини на рівні 2300-2500 м²/г досягається вже через 20 хвилин подрібнення в кульових млинах, що підтверджує технологічну доцільність їх використання для подрібнення металевих складових залізофосфатних ХТС. Отримані дані щодо достатньо високої міцності на стиснення зразків залізофосфатної суміші, що досягає 3,5 – 4 МПа, і є цілком прийнятною для використання суміші для виготовлення об'ємних піщаних форм та стрижнів, показали перспективність проведення подальших досліджень у цьому напрямку.

Ключові слова: залізофосфатна холодно-твердіюча суміш, залізовмісна складова, гранулометричний склад, прокатна окалина, зразки, об'ємні піщані форми, стрижні

The presented results of researches of choice of rational method of receipt of ferruginous constituent of different dispersion are in bullet mills for formings and cored Iron-phosphatic a mixture of KHTS, and also influence of dispersion of dross on durability at the clench of mixture of this type. It was found that to obtain a highly dispersed iron-containing component of phosphate KHTS in the current production is the most rational use of mechanical method - ie grinding in ball mills, as it is effective both technologically and economically, given including the prevalence of this type of equipment. Each of the scale samples was loaded into a ball mill according to the instructions and ground for 40 minutes. Every 5 minutes, the mill was stopped and a sample weighing 100 grams was taken, after which the particle size distribution of the scale in this sample was determined. According to the literature, there is no generally accepted classification according to the particle size distribution [7]. This is due to the variety of purposes for which the particle size distribution of a material is determined. The particle size distribution of various materials is set by standards and technical conditions, which are developed for each individual consumer of this raw material. The normative document for determining the particle size distribution of metallurgical plants is currently unknown. The granulometric composition of rolled scale after grinding it in a ball mill was determined. The specific surface area of scale at the level of 2300-2500 m² / g is achieved after 20 minutes of grinding in ball mills, which confirms the technological feasibility of their use for grinding the metal component of iron-phosphate HTS. The obtained data on a sufficiently high compressive strength of samples of iron-phosphate mixture, reaching 3.5 - 4 MPa, and is quite acceptable for use in the mixture for the production of bulk sand molds and rods, showed the prospects for further research in this direction.

Key words: iron-phosphate cold-hardening mixture, iron-containing component, granulometric composition, rolled scale, samples, three-dimensional sand molds, rods

Вступ. У ливарному виробництві поширюється застосування залізофосфатних пов'язуючих композицій та на їх основі холоднотвердіючих формувальних та стрижневих сумішей (ХТС) і футерувальних мас.

В якості вихідних компонентів залізофосфатних ХТС можливе використання залізовмісних відходів ливарного та металургійного виробництва (шлами, пил, окалину) непостійного хімічного і фазового складу, які забруднені домішками. Оскільки залі-

зовмісного матеріалу в суміші 1–5%, великі розбіжності інгредієнтів призводять до нестабільності технологічних властивостей форм і стрижнів. Відповідно, застосування таких відходів для виробництва ХТС можливе лише за попередньої підготовки цих матеріалів.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. До сумішей з екологічно сприятливим типом пов'язника, зазвичай, відносять рідке скло або металофосфатні композиції з використанням,

Селівьорстов В.Ю.,	
Доценко Ю.В.,	
Хричиков В.Є.	

в тому числі, залізної окалини. При тому, важливою складовою загальної ефективності як технології приготування, так і безпосереднього використання таких холоднотвердіючих сумішей є процеси підготовки вихідних зернистих матеріалів та приготування сумішей за для набуття необхідних параметрів і досягнення покращених значущих властивостей кінцевої продукції [1...3]

Дослідження [4] показали, що матеріали для ХТС після обробки повинні містити: шкідливих домішок, що легко видаляються, < 0,1%; металевого

заліза < 0,1%; закису заліза 10... 30%; усього заліза 50...75% .

З усіх металофосфатних пов'язувальних композицій частіше за все застосовуються алюмофосфатні та залізофосфатні [5]. Для залізофосфатних композицій можуть застосовуватися різноманітні матеріали, що містять оксиди заліза (табл.1). В якості залізистого компонента в цих ХТС запропоновані різноманітні матеріали (ковальська і прокатна окалина, залізорудні концентрати, і т. п.) та відходи багатьох виробництв.

Таблиця 1

Матеріали, які використовуються для отримання залізофосфатних ХТС

Матеріал	Вміст, %	
	FeO	Fe ₂ O ₃
порошок магнітний чорний	<8	92-100
крокус	10-20	80-90
трифолін	10-25	75-90
залізорудний концентрат	24-28	57-68
залізооксидний шлам (віт ЕДП, вагранок)	10-25	75-90
пил після зачистки виливків	6-10	70-90
окалина залізна	6-10	47-76

Найбільше застосування отримали залізисті матеріали з максимальною кількістю оксидів заліза: порошок магнітний чорний, крокус, трифолін, залізорудний концентрат, а також залізооксидний шлам [4]. Такі відходи як плавильний пил, пил після зачистки виливків і інші, через нестабільну якість застосовуються менше. Однак, вторинні матеріали техногенного походження все частіше використовують як компонент формувальних та стрижневих сумішей [5...10].

Як відомо, за зниженням швидкості затвердіння за звичайних температур при взаємодії з H₃PO₄ оксиди заліза розміщуються наступним чином: гематит (найбільша), магнетит і вюстит FeO. Гематит не має властивості холодного твердіння при додаванні H₃PO₄. Сучасні теоретичні уявлення про формування структури холоднотвердіючих сумішей розробляються з урахуванням фізико-хімії міжфазової поверхні [11].

Процеси, що супроводжують твердіння металофосфатної ХТС, можна представити у вигляді міжчастинкових (утворення коагуляційної структури і кристалізаційно-конденсованих контактів), дифузійних явищ (транспортування рідини з розчиненими іонами через прошарок гідратних новоутворень) і міжфазової взаємодії (розчинення, кристалізація) [12].

Більшість вказаних вище явищ мають електричну природу (дисоціативна адсорбція і протонізація рідини поверхнею високодисперсних часточок, виникнення подвійного електричного шару – ПЕШ, виникнення дифузійного потенціалу та ін.). У міжчастинній взаємодії поряд з молекулярними силами Ван-дер-Ваальса - Лондона основна роль належить електромагнітній взаємодії (сили взаємодії дисперсних магнітних часточок, електричні поверхневі сили тяжіння і відштовхування та ін.) електромагнітні взаємодії між частинками багато в чому

визначають властивості дисперсних систем [13]. Отримання дисперсних систем в сучасних умовах виробництва можливе багатьма способами, але за для подрібнення металевої складової залізофосфатної ХТС найбільш доцільним як з точки зору отримання якісного продукту, так і з економічної точки зору підходить механічний спосіб (подрібнення в млинах).

Подрібнення в кульових млинах, що обертаються, може бути самостійним способом перетворення матеріалу в порошок або додатковою операцією при інших способах отримання порошків. У кульовому млині матеріал стирається між внутрішньою поверхнею барабана і зовнішньою - кульового сегменту, між кулями і дробиться ударами. Подрібнення в кульових вібраційних млинах забезпечує швидке і тонке подрібнення. Подрібнення у вихрових млинах застосовується для пластичних металів. Воно відбувається за рахунок ударних і зусиль, що стирають, які виникають при зіткненні безпосередньо подрібнюваних частинок. Струменеві млини відрізняються тим, що енергоносієм в них є газ або перегріта пара, що поступає з сопел з надзвуковою швидкістю. Млини забезпечують тонке подрібнення частинок до розмірів 1-5 мкм. Але в даному випадку їх використання недоцільне, оскільки це може викликати додаткове окиснення металевої складової залізофосфатних ХТС. Подрібнення в планетарних млинах забезпечує тонке подрібнення важко подрібнюваних матеріалів ефективніше, ніж в млинах інших типів. У гіроскопічних млинах барабан обертається одночасно навколо горизонтальної і вертикальної осей, рух куль здійснюється аналогічно. Наведені вище дані свідчать про те, що актуальною задачею є проведення досліджень, спрямованих на визначення оптимального способу подрібнення окалини різного походження за для отримання якісного за-

лізовмісного компоненту і, відповідно, якісних формувальних та стрижневих ХТС.

Метою роботи є визначення впливу ступеня дисперсності прокатної окалини на міцнісні властивості залізофосфатної суміші без урахування впливу інгібіторів твердіння.

Завдання дослідження. Визначити раціональний спосіб отримання високодисперсної залізовмісної складової фосфатної ХТС, відповідний грану-

лометричний склад окалини після подрібнення, а також міцнісні властивості сумішей з використанням отриманої залізовмісної складової.

Матеріали та методи дослідження. При проведенні експериментів використовували кульовий лабораторний млин ЛМШ-2/30. Було проаналізовано три проби окалини, взятої на території ОАО «АрселорМіттал Кривий Ріг», хімічний склад якої наведено в табл. 2.

Таблиця 2

№ п/п	Місце відбору проби	Хімічний склад окалини			
		Хімічний склад, % (мас.)			
		Fe _{загальне}	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄
1	Після нагрівальної печі	72,9	33,86	63,47	28,36
2	З дорнів	73,2	40,00	58,31	23,40
3	З кліті №5	73,4	39,00	58,47	28,82

Аналіз гранулометричного складу окалини після розмелення проводили згідно ГОСТ 2138-91 Формувальні кварцові піски; ГОСТ 8735-2000 Піски. Методи випробувань; ГОСТ 310.2-91 Цементи. Визначення тонкості помолу.

Розсіювання окалини виконували за допомогою ситового аналізатора СА-10 з наступними характеристиками:

- амплітуда коливань – 1,5 мм;
- частота коливань – 1500 Гц;
- кількість сит – 8 шт.

Для розсіювання використовувалися сита типу КСІ діаметром 200 мм і висотою 38 мм (ГОСТ 9758-86 і ГОСТ 8735-88) з розмірами ячеек 0,16; 0,315; 0,63; 1,25; (2,5; 5; 10) мм і сито діаметром 200 мм висотою 38 мм (ТУ 36.6-2210200135-001-2003 і ТУ 36.6-2210200134-01-2003) з розмірами ячеек 0,05; 0,063; 0,1; 0,2; 0,4 мм.

Набір сит з піддоном встановлювали на піддоні аналізатора. Проба подрібненої окалини масою 100 г засипалася у верхнє сито, закривалася кришкою, а комплект сит закріплювався на площадці аналізатора. Після закінчення процесу розсіву окалини, яка залишилася на кожному із сит, зважувалася і визначався залишок на ситі.

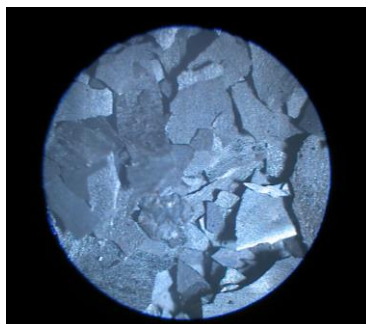
Для високодисперсних проб окалини за допомогою приладу Товарова Т-3 і приладу ПСХ згідно з інструкцією і у відповідності до ГОСТ 310.2-91 визначили питому поверхню.

Результати досліджень. Кожен із зразків окалини завантажували в кульовий млин згідно з інструкцією і подрібнювали протягом 40 хвилин. Кожні 5 хвилин млин зупиняли і відбирали пробу масою 100 грамів, після чого визначався гранулометричний склад окалини в даному зразку.

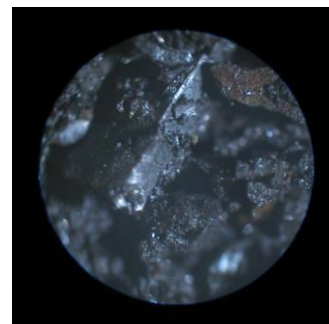
Загальний вигляд зразків не подрібненої окалини показаний на рис. 1.



а)



б)



в)

Рисунок 1. Загальний вигляд зразків не подрібненої окалини:
а – після нагрівальної печі; б – з дорнів; в – з кліті №5

Згідно з літературними джерелами загальноприйнятої класифікації за даними гранулометричного складу не існує [7]. Це пов'язано з різноманітністю цілей, задля яких визначають гранулометричний склад того чи іншого матеріалу.

Гранулометричний склад різноманітних матеріалів встановлюється стандартами і технічними

умовами, які розробляються для кожного окремо взятого споживача даної сировини. Нормативний документ по визначенню гранулометричного складу окалини металургійних комбінатів на сьогодні невідомий.

Гранулометричний склад окалини кожної проби наведено в табл. 3 та на рис. 2.

Таблиця 3

Гранулометричний склад окалини									
№ проби	Розмір осередків сита, мм								
	2,5	1,25	0,9	0,63	0,315	0,16	0,08	0,071	піддон
Зразок № 1									
1	2,5	4,1	7,7	17,5	49,5	12,3	4,2	1,1	0,6
2	1,1	3,3	6,1	15,2	47,5	17,1	7,6	1,4	0,4
3	0	2,7	5,6	13,1	44,9	22,5	8,9	1,5	0,6
4	0	1,1	5,3	14,4	37,7	27,4	11,2	1,7	0,7
5	0	0	3,4	14,1	33,1	29,1	7,1	2,1	0,8
6	0	0	2,1	12,3	26,9	36,4	18,5	2,3	1,1
Зразок № 2									
7	4,7	6,7	8,5	18,4	38,9	16,6	4,5	1,2	0,1
8	2,3	3,7	5,9	15,4	41,8	20,3	7,8	1,3	0,7
9	1,1	2,1	5,1	14,8	38,8	23,8	11,7	1,7	0,5
10	0	1,1	4,6	15,8	35,8	25,6	13,7	1,9	0,9
11	0	0	2	16,1	37,1	26,8	15	2	0,7
12	0	0	1,5	12,9	30,7	30,2	20,1	2,7	1,1
Зразок № 3									
13	0	0	10,1	25,4	35	21,2	5,8	1,4	0,7
14	0	0	8,4	20,6	31,7	28,7	7,4	1,7	0,8
15	0	0	4,9	15,1	25,7	38,7	12,5	1,8	0,9
16	0	0	1,7	10,3	20,4	47,5	16,5	2,1	1,1
17	0	0	0	4,9	15,7	55,2	19,7	2,5	1,3
18	0	0	0	2,1	10,8	60,8	21,3	2,8	1,5

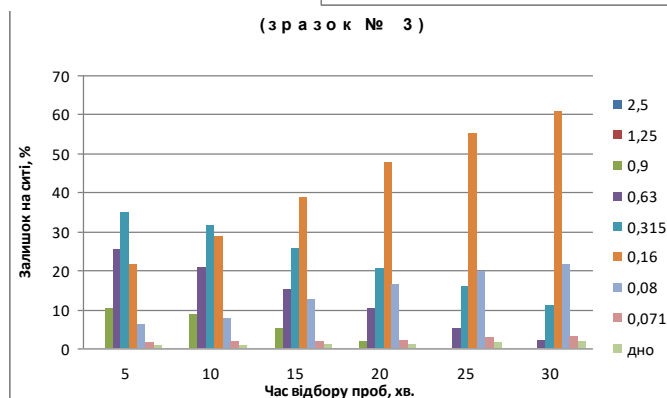
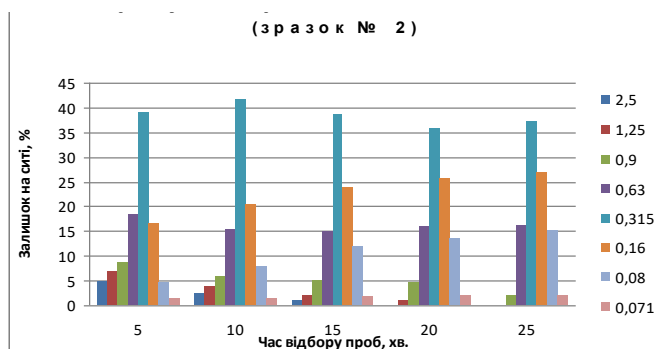
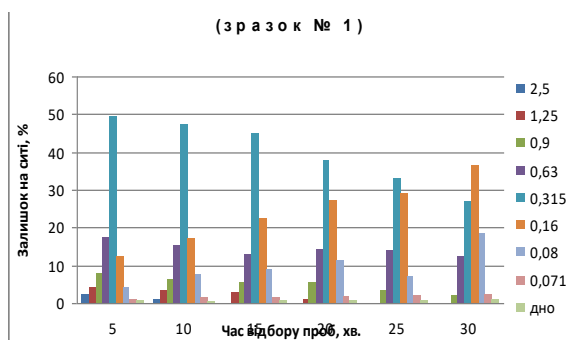


Рисунок 2. Аналіз гранулометричного складу окалини

Були проведені дослідження впливу дисперсності окалини на міцність залізо-фосфатної суміші. Для цього виготовляли зразки однакового складу, де в якості залізовмісного матеріалу використовувалася окалина з дорнів, розмелена за допомогою

кульового лабораторного млина ЛМШ-2/30 до різного ступеня дисперсності.

Результати досліджень наведені в табл. 4 та на рис.3

Таблиця 4

№ зразка (ряду на рис. 3)	Міцність суміші Міцність на стиск, МПа, через:					
	30 хв.	1 год.	4 год.	12 год.	24 год.	48 год.
1	0,08	0,16	0,6	1,0	1,15	1,25
2	0,10	0,20	1,0	1,9	2,0	2,45
3	0,12	0,25	1,5	2,4	2,7	2,9
4	0,14	0,30	1,8	2,7	3,2	3,3
5	0,18	0,38	2,3	3,5	3,7	3,9
6	0,18	0,39	2,3	3,6	3,7	4,0

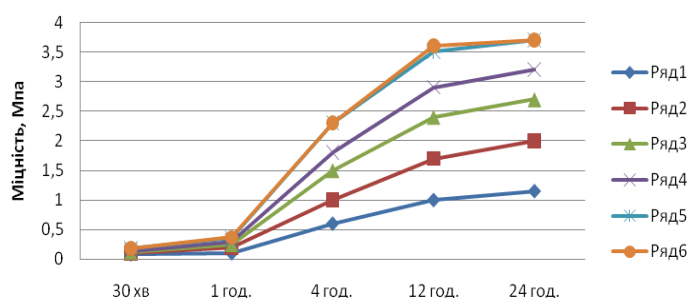


Рисунок 3. Залежність міцності суміші на стиск від дисперсності використаної окалини

Обговорення результатів. Рекомендована дисперсність металевої складової залізофосфатних холоднотвердіючих формувальних сумішей повинна складати близько 2200...2700 м²/г. Як видно з отриманих результатів, дисперсність окалини на рівні 2300...2500 м²/г досягається вже через 20 хвилин подрібнення в кульових млинах, що підтверджує доцільність їх використання для подрібнення металевої складової залізофосфатних ХТС. Окрім того, міцність на стиснення зразків досягає 3,5...4 МПа, що є цілком прийнятними показниками для використання суміші для виготовлення об'ємних піщаних форм та стрижнів.

Висновки:

Встановлено, що для отримання високодисперсної залізовмісної складової фосфатної ХТС в умовах діючого виробництва найбільш раціональним є застосування механічного способу – тобто

подрібнення в кульових млинах, оскільки він є ефективним як з технологічної, так і з економічної точки зору, зважаючи, в тому числі, на розповсюдженість даного виду обладнання.

Визначений гранулометричний склад прокатної окалини після подрібнення її в кульовому млині. Питома поверхня окалини на рівні 2300...2500 м²/г досягається вже через 20 хвилин подрібнення в кульових млинах, що підтверджує технологічну доцільність їх використання для подрібнення металевої складової залізофосфатних ХТС.

Отримані дані щодо достатньо високої міцності на стиснення зразків залізофосфатної суміші, що досягає 3,5... 4 МПа, і є цілком прийнятною для використання суміші для виготовлення об'ємних піщаних форм та стрижнів, показали перспективність проведення подальших досліджень у цьому напрямку.

Бібліографічний опис

- Solonenko L.I., Usenko R.V., Dziubina A.V., Uzlov K.I., Repiakh S. I. (2020). Sodium silicate solute foaming in a flat slot-type capillary under microwave radiation influence. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. № 6. Р. 34-40. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-6/034>
- Repiakh S. I., Solonenko L.I., Bilyi O.P., Kimstach T.V., Uzlov K.I. (2020). Heating rate of granular inorganic materials by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – № 2. – Р. 37-41. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-2/037>
- Solonenko L.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V., Bilyi O.P., Repiakh S. I. (2021). Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. № 1. Р. 68-77. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-1/068>
- Минченков А.В., Мороз А.А. Ресурсоэнергосберегающие металлофосфатные связующие материалы // Литейное производство, 1995. -№4. – 39-40 с.

17. Гамов Е. С., Серебряков В.В., Малык Н. М. Высокоогнеупорные холоднотвердеющие связующие смеси // Литейное производство, 1981. - №12. –18-20 с.
18. Дорошенко С.П., Авдокушин В.П., Русин К.Н. Формовочные материалы и смеси. - К.: Выща шк., 1990.- 415с.
19. Хричиков В.Е., Осипенко І.О., Овчарук О.М., Селиверстов В.Ю., Кисельгоф О.Л. Исследование технологических свойств фосфатных холодно-твердеющих смесей с добавками пыли аспирационной установки дробления боксита и агломерационной пыли мультициклона // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. Dnepropetrovsk, 2001, №5, с. 37-39.
20. Хрычиков В.Е., Селиверстов В.Ю., Мазорчук В.Ф., Доценко Ю.В. Формовочные смеси для прибылей массивных отливок // Теория и практика металлургии. – 2004. - №6. - С.77-81.
21. Селиверстов В.Ю., Доценко Ю.В., Топучканова А.А. Використання золівідходів Придніпровської ТЕС в якості компоненту складів-аналогів гіпсових формувальних сумішей // Теорія і практика металургії. – 2004. - №5. - С.11-13.
22. Хрычиков В.Е., Селиверстов В.Ю., Мазорчук В.Ф., Доценко Ю.В. Формовочные смеси из вторичных материалов для прибылей отливок // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2005. - №4. - С. 34-36.
23. Хрычиков В.Е., Селиверстов В.Ю., Усенко Р.В., Мазорчук В.Ф. Использование вторичных материалов в новых составах железосфатных холоднотвердеющих смесей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2006. – № 3. - С. 40-42.
24. Хрычиков В.Е., Селиверстов В.Ю., Мазорчук В.Ф., Доценко Ю.В., Усенко Р.В. Исследование основных технологических свойств железосфатных холоднотвердеющих смесей при использовании в качестве компонента золы-уноса Приднепровской ТЭС // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2006. - №6. - С. 27 – 28.
25. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. – М.: Машгиз, 1978. –224 с.

Reference

1. Solonenko L.I., Usenko R.V., Dziubina A.V., Uzlov K.I., Repiakh S. I. (2020). Sodium silicate solute foaming in a flat slot-type capillary under microwave radiation influence. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. № 6. – P. 34-40. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-6/034>
2. Repiakh S. I., Solonenko L.I., Bilyi O.P., Kimstach T.V., Uzlov K.I. (2020). Heating rate of granular inorganic materials by microwave radiation. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. – № 2. – P. 37-41. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-2/037>
3. Solonenko L.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V., Bilyi O.P., Repiakh S. I. (2021). Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu. № 1. – P. 68-77. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic). <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-1/068>
4. Mynchenkov A.V., Moroz A.A. Resursoenergosberehaiushchye metallofos-fatnye svyazuiushchye materyali // Liteinoe proizvodstvo, 1995. - №4. – 39-40 s..
5. Hamov E. S., Serebriakov V.V., Malik N. M. Vysokoohneupornie kholod-notverdeishchye svyazuiushchye smesy // Liteinoe proizvodstvo, 1981. - №12.–18-20 s.
6. Doroshenko S.P., Avdokushyn V.P., Rusyn K.N. Formovochnye materyali y smesy. - K.: Vishcha shk., 1990.- 415s.
7. Khrychikov V.E., Osypenko I.O., Ovcharuk O.M., Selyverstov V.Yu., Kysel-hof O.L. Yssledovanye tekhnolohicheskikh svoistv fosfatnykh kholodno-tverdeishchyykh smesei s dobavkamypily aspyratsyonnoi ustanovky droble-nyia boksytay ahlomeratsyonnoi pily multytsyklona // Metallurhyche-skaia y hornorudnaia promyshlennost. Dnepropetrovsk, 2001, №5, s. 37-39.
8. Khrychikov V.E., Selyverstov V.Yu., Mazorchuk V.F., Dotsenko Yu.V. For-movochnye smesy dlia prybilei massyynykh otlivok // Teoryia y praktyka metallurhyi. – 2004. - №6. - S.77-81.
9. Selivorstov V.Yu., Dotsenko Yu.V., Topuchkanova A.A. Vykorystannia zo-lovidkhodiv Prydniprovskoi TleS v yakosti komponentu skladiv-analohivhipsovykh formuvalnykh sumishei // Teoriia i praktyka metalurhii. – 2004. - №5. - S.11-13.
10. Khrychikov V.E., Seliverstov V.Ju., Mazorchuk V.F., Docenko Ju.V. Formovochnye smesi iz vtorichnykh materialov dlia prybilei otlivok // Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'. – 2005. - №4. - S. 34-36.
11. Khrychikov V.E., Selyverstov V.Yu., Usenko R.V., Mazorchuk V.F. Yspol-zovanye vtorychnykh materyalov v novykh sostavakh zhelezofosfatnykh kholodnotverdeishchyykh smesei // Vostochno-Europeiskyi zhurnalпередовых технологий. - 2006. – № 3. - S. 40-42.
12. Khrychikov V.E., Seliverstov V.Ju., Mazorchuk V.F., Docenko Ju.V., Usenko R.V. Issledovanie osnovnykh tekhnologicheskikh svoistv zhelezofosfatnykh holodnotverdeishchyykh smesei pri ispol'zovanii v kachestve komponenta zoly-unosa Pridneprovskoj TJeS // Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost'. – 2006. - №6. - S. 27– 28.
13. Zhukovskiy S.S., Liass A.M. Formy y sterzhny yz kholodnotvedeiushchyykh smesei. – M.: Mashhyz, 1978. –224 s.

ЗМІСТ

ПРОЙДАК Ю.С., ПРОЙДАК А.Ю., СТРАКОЛИСТ С.І.

ОЦІНКА ПРИРОДНОЇ РАДІОАКТИВНОСТІ ФОСФОРИТІВ З МЕТОЮ ПОДАЛЬШОГО ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ФЕРОФОСФОРУ5
ГОРОБЕЦЬ А.П.

Дослідження іонного складу хромошпінеліду під час відновлювальної електроплавки рудної сировини 13
ДЕРЕВ'ЯНКО І.В., ЖАДАНOS О.В.

Дослідження теплоенергетичних процесів виробництва карбіду кремнію в печі опору 18
ІГНАТЬЄВ В.С., ПІДГОРНИЙ С.М., ХАРЧЕНКО А.С.

ОСОБЛИВОСТІ РЕАКЦІЙНОЇ ПЛАВКИ СВИНЦЕВОГО АКУМУЛЯТОРНОГО БРУХТУ В ЕЛЕКТРОПЕЧАХ 26
КІМСТАЧ Т.В., УЗЛОВ К.І., РЕП'ЯХ С.І., МАЗОРЧУК В.Ф., УСЕНКО Р.В., ІВАНОВА Л.Х.

ФІЗИЧНІ ТА ЛИВАРНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu-Sn-Al 31
БІЛИЙ О.П., СОЛОНЕНКО Л.І., ОСИПЕНКО І.О., УСЕНКО Р.В., РЕП'ЯХ С.І., ХРИЧИКОВ В.Є.

Дослідження умов утворення усадкової раковини в нижнійшийці прокатних валків виконання СПХН-60 39
СЕЛІВЬОРСТОВ В.Ю., ДОЦЕНКО Ю.В., ХРИЧИКОВ В.Є.

Визначення впливу дисперсності залізовмісної складової на технолопчні властивості формувальних та стрижневих сумішей 48

ЗМІСТ 54

CONTENT 55

CONTENT

PROYDAK Y.S., PROYDAK A.YU., STRAKOLYST S.I.

ASSESSMENT OF THE NATURAL RADIOACTIVITY OF PHOSPHORITES FOR THE PURPOSE OF THEIR FURTHER USE IN THE PRODUCTION OF FERROPHOSPHORUS..... 5

GOROBETS A.P.

RESEARCH OF THE ION COMPOSITION OF CHROMSPINELIDE DURING RECOVERY ELECTRIC MELTING RAW MATERIALS..... 13

DEREVYANKOI.V., ZHADANOS O.V.

RESEARCH OF THERMAL ENERGY PROCESSES DURING SILICON CARBIDE PRODUCTION IN THE RESISTANCE FURNACE..... 18

IHNATIEV V., PIDHORYNI S., KHARCHENKO A.

PECULIARITIES OF REACTION MELTING OF LEAD SCRAP IN ELECTRIC FURNACES..... 26

KIMSTACH T.V., UZLOV K.I., REPYAKH S.I., MAZORCHUK V.F., USENKO R.V., IVANOVA L.H.

PHYSICAL AND FOUNDRY PROPERTIES OF CU-SN-AL SYSTEM ALLOYS..... 31

BILYI O.P., SOLOMENKO L.I., OSIPENKO I.O., USENKO R.V., REPYAKH S.I., KHRYCHYKOV V.E.

INVESTIGATION OF CLOSED CAVITY CONDITIONS IN THE BOTTOM OF CAST ROLLS СПХН-60 39

SELIVORSTOV V.YU., DOTSENKO YU.V., KHRYCHYKOV V.E.

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF DISPERSION OF IRON-CONTAINING COMPONENT ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF MOLDING AND ROD MIXTURES..... 48

ЗМІСТ 54

CONTENT 55