

На правах рукописи



АНДРЕЕВ Никита Андреевич

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК И СОЗДАНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ
СОСТАВОВ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОСПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Жучков Владимир Иванович

Официальные оппоненты: Михайлов Геннадий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), заведующий кафедрой «Физическая химия»

Цикарев Владислав Григорьевич, кандидат технических наук, ЗАО «Научно-производственное предприятие ФАН», главный инженер

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «18» декабря 2015 г. в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Основным способом влияния на качество стали является использование ферросплавов, вводимых для ее обработки (раскисления, легирования, модифицирования и т.д.).

Процесс производства стали значительно изменился за последние 30-40 лет. Появились новые элементы технологии ее получения – внепечная (ковшевая) обработка, непрерывная разливка, потребовавшие нового качества для ферросплавов, связанных, в основном, с температурными и временными особенностями их плавления.

Несмотря на то, что технология подачи сплавов в ковш совершенствовалась, создавались новые ее виды, основным методом ввода массовых ферросплавов (ферросилиция, ферромарганца, силикомарганца, феррохрома) является их присадка в кусковом виде.

Стандарты для ферросплавов создавались в то время, когда преимущественной технологией получения стали был мартеновский процесс и, в основном, не изменились до настоящего времени.

Особое внимание следует уделять хромовым ферросплавам, широко применяемым при производстве стали. Эти сплавы, не обладая рациональными характеристиками, не обеспечивают высокого и стабильного усвоения хрома сталью.

Существующие технологии получения хромосодержащих ферросплавов достаточно гибкие и позволяют корректировать химический состав сплавов, улучшая их физико-химические характеристики и, в конечном итоге, повышая степень усвоения хрома сталью.

Изменять и совершенствовать служебные характеристики ферросплавов следует на основе изучения их свойств, влияющих на степень усвоения ведущих компонентов сплавов. К этим свойствам относятся плотность, температура и время плавления, окисляемость ферросплавов. Имеющиеся в литературе сведения о характеристиках ферросплавов немногочисленны, часто

противоречивы, и в основном, не разносторонни. Особенно мало сведений о свойствах и рекомендациях по улучшению состава хромовых ферросплавов.

В связи с тем, что служебные характеристики хромовых ферросплавов не обеспечивают высокого и стабильного усвоения хрома, отстают от требований прогрессирующей технологии сталеплавильного производства и нуждаются в улучшении, а сведений о свойствах этих сплавов недостаточно, диссертационная работа, направленная на совершенствование составов хромосодержащих ферросплавов путем изучения их физико-химических характеристик, является актуальной.

Цель работы. Создание рациональных составов хромосодержащих ферросплавов, способствующих увеличению усвоения хрома сталью, путем изучения комплекса их физико-химических характеристик.

Задачи исследований.

1. Выбор методик исследований, определение химического состава и получение изучаемых образцов ферросплавов систем Fe-Si-Cr-C и Fe-Cr-Si-Mn-B.

2. Изучение физико-химических характеристик хромосодержащих ферросплавов (плотности, температур плавления, окисляемости, времени плавления и степени усвоения).

3. Выбор рациональных составов хромосодержащих ферросплавов с оценкой соответствия требованиям сталеплавильного процесса и учетом технологии их получения.

Достоверность полученных результатов основана на использовании сертифицированных методов анализа физико-химических характеристик материалов, обеспечивается воспроизводимостью результатов опытов и их согласованностью с известными литературными данными.

Методика исследований. В работе использованы методы оптической микроскопии (Olympus), микрорентгеноспектрального (спектрометр Joel, приставка EDS), рентгенофазового (дифрактометр D8 ADVANCE Bruker AXS) и термического (NETZSCH STA 449C Jupiter) анализов. Содержание элементов в

образцах определено методами атомно-абсорбционной спектроскопии (Hitachi-Z8000) и оптической эмиссионной спектроскопии (Spectroflame). Расшифровка рентгенографических данных – по базам данных PDF-2 и PDF-4. Высокотемпературные эксперименты выполнены на экспериментальных установках, основные элементы которых – нагревательные электропечи сопротивления. Плотность ферросплавов определена пикнометрическим методом, температуры плавления фиксированием температурных кривых при охлаждении. Время плавления хромосодержащих ферросплавов в железоуглеродистом расплаве определено методом математического моделирования.

Научная новизна.

1. Впервые определена зависимость плотности хромосодержащих сплавов систем Fe-Si-Cr-C и Fe-Cr-Si-Mn-B от содержания в них кремния, углерода и марганца.

2. Получены новые экспериментальные данные о влиянии на температуру плавления содержания кремния и марганца в хромосодержащих сплавах различных групп.

3. Получены новые сведения об удельной окисляемости хромосодержащих ферросплавов в интервале температур от 100 до 1200 °С.

4. Методом математического моделирования получены новые данные о времени растворения кусков хромосодержащих ферросплавов разных групп в железоуглеродистом расплаве в зависимости от их крупности и содержания кремния.

Практическая значимость работы. Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований физико-химических характеристик различных групп хромосодержащих сплавов позволил дать рекомендации по рациональному составу, а также оценить экономическую эффективность от их применения. Показано влияние кремния на усвоение сталью хрома из хромосодержащих ферросплавов различного состава.

Апробация работы. Основные положения диссертации представлены и обсуждены на Международной научной конференции «Литейный консилиум № 4» (г. Челябинск, 2010 г.); VI Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» (Казахстан, г. Темиртау, 2011 г.); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» (г. Москва, 2012 г.), Intenational Ferroalloys Congress XIII (Казахстан, г. Алматы, 2013); XV Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии» (г. Челябинск, 2013 г.); XIV Intenational Ferroalloys Congress (Украина, г. Киев, 2015); Международной научно-практической конференции «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья» (Казахстан, г. Караганда, 2015 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 8 публикаций в сборниках научных трудов, получен 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора. Изложенные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: анализ литературных данных, лабораторные эксперименты, математическое моделирование, обобщение, анализ и интерпретация результатов, подготовка материалов к опубликованию.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложений. Основной материал изложен на 108 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 17 таблиц, библиографический список включает 117 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении освещена суть проблемы по теме диссертации, обоснована актуальность работы и необходимость проведения исследований. Сформулированы основные задачи исследований, научная новизна и практическая ценность.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных источников по изучению физико-химических характеристик ферросплавов.

Сделан вывод о том, что стандарты на ферросплавную продукцию не обновлялись в течении последних 30–70 лет и отстают от требований прогрессирующей технологии сталеплавильного производства. В литературе отсутствуют сведения о ряде важных характеристиках хромовых сплавов, некоторые данные противоречивы и требуют дальнейших исследований. Обоснована необходимость повышения степени усвоения хрома сталью путем улучшения физико-химических характеристик хромосодержащих ферросплавов.

Во второй главе представлены сведения о получении образцов ферросплавов различного химического состава, а также методика и результаты экспериментов по определению расчетной и истинной плотности сплавов (таблица 1).

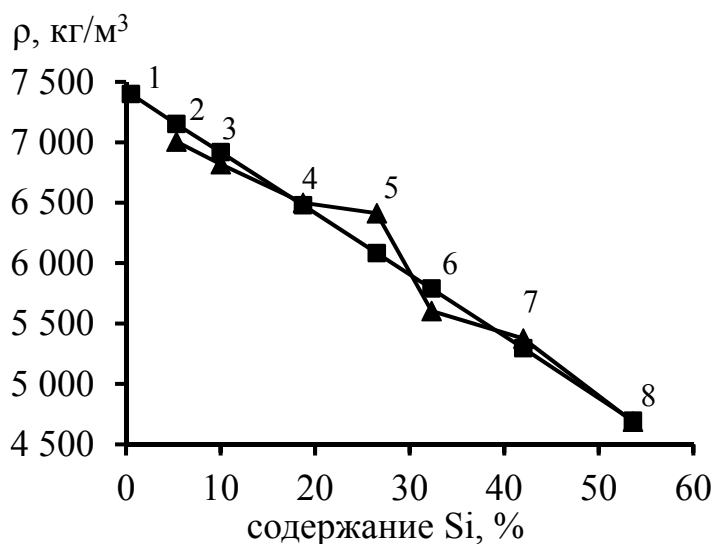
Таблица 1 — Химический состав, значения плотности и температур плавления изучаемых сплавов

№ сплава	Химический состав, %						Плотность, кг/м ³		Температура, °С	
	Cr	Fe	Mn	Si	C	B	расчет	истинная	ликвидус	солидус
1	64,6	34,8	–	0,5	0,1	–	7399	–	1641	1555
2	61,8	32,8	–	5,3	0,1	–	7150	7007	1521	1465
3	57,8	32,1	–	10,0	0,1	–	6916	6820	1468	1368
4	51,4	29,8	–	18,7	0,1	–	6478	6500	1464	1375
5	46,2	27,2	–	26,5	0,1	–	6081	6414	1461	1370
6	41,9	25,7	–	32,3	0,1	–	5789	5604	1439	1370
7	35,6	22,3	–	42,0	0,1	–	5294	5376	1382	1308
8	29,2	17,1	–	53,6	0,1	–	4695	4688	1342	1261
9	66,3	26,2	–	0,3	7,2	–	7001	7353	1676	1571
10	57,4	28,0	–	8,0	6,6	–	6667	6735	1516	1476
11	37,9	28,4	22,3	11,3	0,1	–	6886	6836	1341	1262
12	33,9	25,2	31,6	9,1	0,2	–	6985	6930	1311	1262
13	45,0	32,8	12,0	10,1	0,1	–	6946	6912	1359	1271
14	39,4	33,7	24,4	2,3	0,2	–	7354	7310	1442	1393
15	38,3	27,9	17,8	15,9	0,1	–	6645	6026	1330	1277
16	38,4	27,3	22,3	10,4	0,1	1,5	6849	6794	1340	1275
17	34,6	31,6	20,1	9,5	0,2	4,0	6790	6755	1409	1369

Все сплавы состоят из 4^х групп: 1 – система Fe-Cr-Si, низкоуглеродистый феррохром и силикохром, образцы 1-8 (таблица 1); 2 – система Fe-Cr-Si-C, высокоуглеродистый феррохром, образцы 9 и 10; 3 – система Fe-Cr-Mn-Si, комплексные сплавы, образцы 11-15; 4 – система Fe-Cr-Mn-Si-B, комплексные сплавы с бором, образцы 16 и 17. Влияние различных элементов на свойства образцов определялось при близком соотношении других компонентов ферросплавов.

Рациональными значениями плотности сплавов для обработки стали принято считать 5000–7000 кг/м³.

В сплавах 1^й группы при близком соотношении Cr/Fe изменяли содержание кремния. Было показано (рисунок 1), что при увеличении содержания кремния от 0,5 до 53,6 % плотность пропорционально снижается. Это объясняется значительно более низкой плотностью кремния (2330 кг/м³) по сравнению с плотностями основных составляющих компонентов хромовых ферросплавов – хрома и железа (7190 и 7874 кг/м³ соответственно).



▲ – экспериментальные значения,
■ – расчетные значения.

Номера соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 1 – Зависимость величины плотности сплава от содержания Si.

В целом результаты эксперимента и теоретического расчета близки. Зависимость плотности сплава от содержания кремния линейная.

В высокоуглеродистом феррохроме (2^{ая} группа) у сплава с повышенным кремнием (8 %) плотность снизилась с 7353 до 6735 кг/м³ (на 8,4 %), достигнув рациональных значений.

В комплексных сплавах 3^й группы определялось влияние на

плотность кремния и марганца при относительно постоянном соотношении других

элементов. Установлено, что при увеличении содержания кремния на 1 % величина плотности сплава снижается на ~ 1,3 %, а изменение содержания марганца не изменяет плотность сплава. Сплавы 11–13 и 15, обладают оптимальной плотностью, низкокремнистый сплав 14 имеет повышенную плотность.

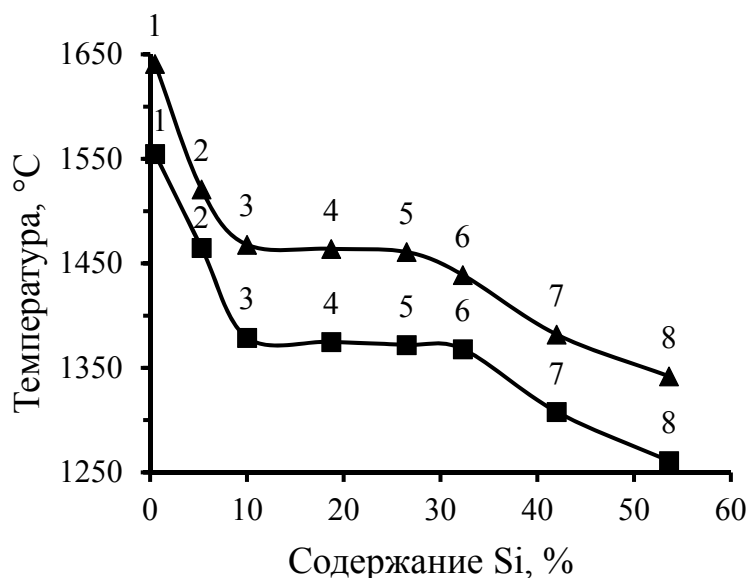
В комплексных сплавах 4^й группы оценка влияния бора на величину плотности сплава показала (сплавы 11, 16 и 17), что увеличение бора в сплаве до 1,5 и 4,0 % незначительно снижает его плотность.

Таким образом, показано, что эффективным способом снижения плотности хромовых ферросплавов до интервала рациональных значений является увеличение в них содержания кремния. Изменения в рассматриваемых сплавах содержания хрома, марганца и бора незначительно отражаются на их плотности.

В третьей главе представлены результаты определения температур ликвидус и солидус хромсодержащих сплавов всех групп (таблица 1). Рациональными значениями температуры плавления (ликвидус) ферросплавов считаем температуру, которая на > 50 °С ниже температуры обрабатываемой стали (1600 °С).

В сплавах 1^й группы происходит снижение температур ликвидус и солидус при увеличении содержания кремния от 0,5 до 53,6 % (рисунок 2). Интервал плавления этих сплавов составляет от 56 до 100 градусов.

Для сплавов 5; 8–11 и 17 был проведен рентгенофазовый анализ. Снижение температуры плавления с увеличением содержания кремния с 0,8 до 10 % связано с



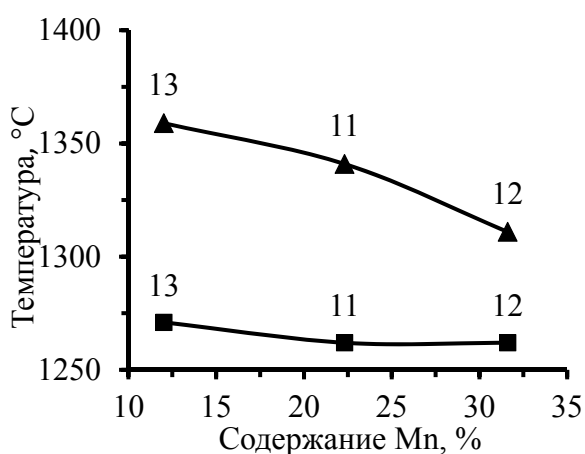
▲ — значения ликвидус, ■ — значения солидус. Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 2 – Зависимость температуры плавления от концентрации Si в сплаве

образованием легкоплавких фаз, таких как Fe_3Si и Fe_5Si_3 , с одинаковой температурой ликвидус 1261 °С. В интервале от 10 до 32,3 % Si при увеличении содержания кремния в сплавах наблюдается незначительное снижение температур ликвидус и солидус, что, вероятно, связано с увеличением доли тугоплавкой фазы Cr_5Si_3 . При дальнейшем увеличении содержания Si в сплаве до 53,6 % температура плавления снижается более интенсивно, что можно объяснить образованием соединения $FeSi_2$ с температурой плавления 1220 °С. Все сплавы 1^й группы, за исключением образца 1, обладают рациональными температурами ликвидус.

В сплавах 2^й группы повышение кремния с 0,3 до 8 % значительно снизило температуру ликвидус сплава до рациональных значений, что связано, как показывает рентгенофазовый анализ, со снижением объемной доли тугоплавкой фазы Cr_7C_3 ($T_p \sim 1780$ °С), а также с увеличением объемной доли легкоплавкой фазы Fe_3Si .

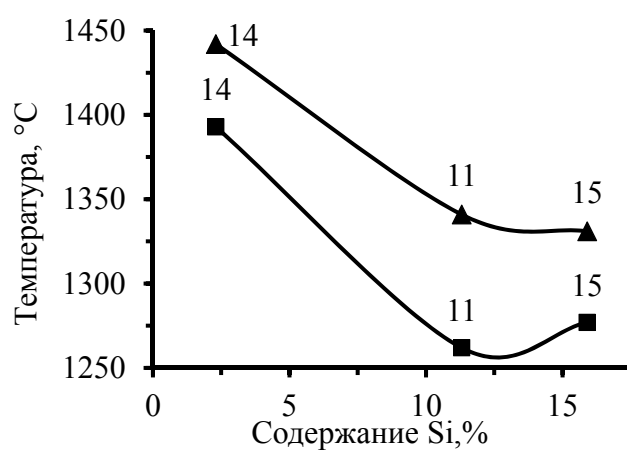
В комплексных сплавах 3^й группы при повышении содержания марганца с 12 до 31,6 % происходит незначительное уменьшение температур ликвидус и солидус (рисунок 3). При изменении содержания кремния (рисунок 4),



▲ – значения ликвидус, ■ – значения солидус.

Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 3 – Зависимость температуры плавления комплексных хромсодержащих сплавов от содержания Mn в сплаве



▲ – значения ликвидус, ■ – значения солидус.

Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 4 – Зависимость температуры плавления комплексных хромсодержащих сплавов от содержания Si в сплаве

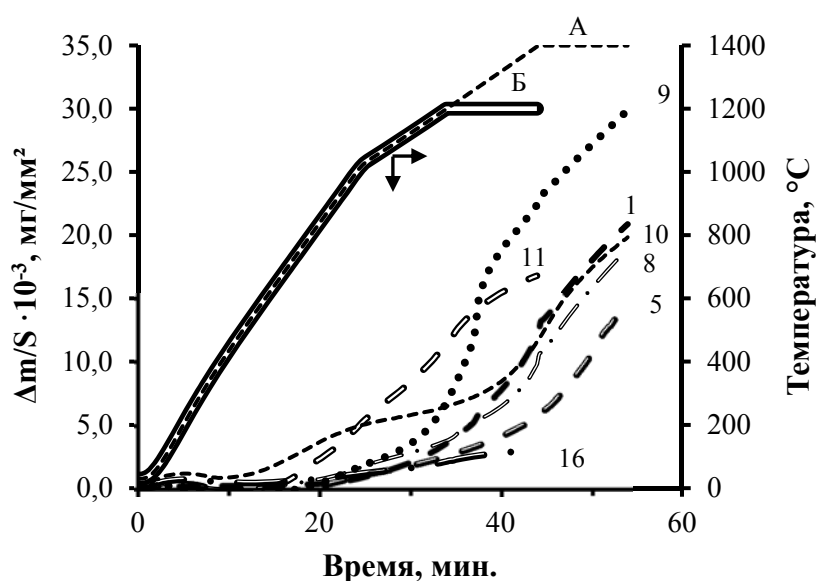
от 2,3 до 11,3 % в сплаве наблюдается более резкое снижение его температуры плавления, что можно связать с образованием в сплаве легкоплавкой фазы типа Fe_5Si_3 (T_n 1290 °C), а также с увеличением Mn_5Si_2 (T_n 1200 °C). Все сплавы обладают рациональными значениями температуры ликвидус.

Показано, что в комплексных сплавах 4^й группы добавка бора в сплав до 1,5 %, практически не влияет на температуру плавления сплава, а увеличение содержания бора до 4 % приводит к ее незначительному увеличению.

В четвертой главе приведены результаты экспериментов по определению удельной окисляемости ($\Delta m/S$, где Δm – изменение массы, S – поверхность окисления) хромсодержащих ферросплавов в твердом состоянии, полученные методом термогравиметрии с использованием термоанализатора NETZSCH STA 449C Jupiter. Зависимость окисления от температуры и времени представлена на рисунке 5 (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1).

Рассматривая степень окисления различных хромсодержащих сплавов следует связывать ее главным образом с химическим и фазовым составом образующейся на поверхности оксидной пленки, которая обладает различной плотностью, сплошностью и кислородопроницаемостью.

Расчет показал, что потеря полезных элементов ферросплава при нагреве до температур 1200–1400 °C составляет не более 0,1–0,2 % от массы ферросплава.



А – кривая нагрева сплавов 1,5,8-10;
Б – кривая нагрева сплавов 11,16.

Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 5 – Зависимость удельной окисляемости сплавов от времени и температуры

У всех сплавов во время нагрева и изотермической выдержки (сплавы 11 и 16 при 1200 °С, сплавы 1;5;8;9;10 при 1400 °С) наблюдается прирост массы.

Сплавы 1; 5 и 8 при выдержке 10 минут при 1400 °С значительно увеличили свою массу, которая возросла с $5\cdot 10^{-3}$ до $20\cdot 10^{-3}$ мг/мм².

Сплав 9 по сравнению со сплавом 10 имеет большую окисляемость. В составе сплава 10 содержится 8 % кремния, который при окислении образует сплошную кремнеземсодержащую оксидную пленку, в отличие от не сплошной у сплава 9 в температурном интервале до 1400 °С.

Сплав 16 (1,5 % бора) показал меньшую степень окисления по сравнению со сплавом 11 (без бора) в 5,3 раза. Можно предположить, что наличие бора в сплаве 16 повлияло на состав оксидной пленки, которая стала менее кислородопроницаемой, более сплошной и плотной за счет присутствия в ее составе борсодержащих фаз.

Учитывая значительное возрастание степени окисления элементов ферросплавов при температурах выше 1000 °С для полного удаления влаги из сплавов рекомендуется перед вводом в сталь проводить прокалку всех хромсодержащих ферросплавов в прокалочных печах в течении 10-15 минут при температуре 700–800 °С.

В пятой главе представлены результаты расчетов времени плавления образцов ферросплавов разных фракций путем математического моделирования по методу, разработанному в Институте металлургии УрО РАН и УрФУ.

При расчетах принято, что процесс усвоения вводимых материалов связан с процессами тепло-массообмена между куском и расплавом. Ферросплав представляет собой шар радиусом r , а дифференциальное уравнение теплопроводности Фурье представлено в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{a}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где τ – время; a – коэффициент температуропроводности; x – внешний радиус; T – температура на поверхности.

Данная программа позволяет рассчитать длительность отдельных периодов плавления куска материала, толщину корки и жидкого слоя, влияние размера куска материала на время его плавления.

В данной работе впервые производились расчеты для сверхтугоплавких сплавов с высокими значениями плотности.

За стандартные условия принимали следующие значения параметров: жидкая сталь: $T_K = 1530$ °С, $T_B = 1600$ °С (T_K – температура начала кристаллизации стали, T_B – температура стали в ковше); теплота кристаллизации $L = 1.79 \cdot 10^9$ Дж/м³; коэффициент теплопроводности стали в жидком состоянии $\lambda = 30$ Вт/(м·К); частица сплава: шар диаметром 1; 5; 10; 30 и 50 мм, плотность твердой и жидкой фазы ферросплава принимали равными, теплофизические характеристики определялись по справочным данным.

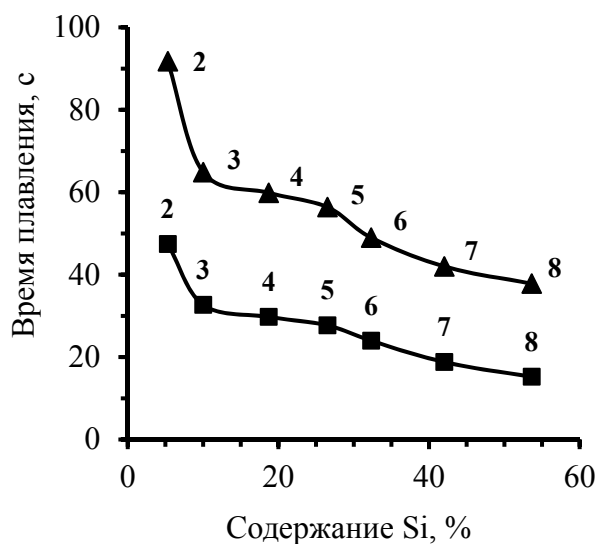
Исследуемые хромсодержащие сплавы можно отнести к двум группам по их температурам плавления (ликвидус): 1^{ая} – сверхтугоплавкие сплавы 1 и 9 ($T_{II} > T_B$, где T_{II} – температура конца плавления ферросплава), 2^{ая} – легкоплавкие 2-8, 10-17 ($T_{II} < T_K$). Результаты математического моделирования представлены в таблице 2.

В 1^й группе сплавов при снижении фракции и увеличении содержания кремния в сплаве с 0,5 до 53,6 % время плавления снижается, особенно в диапазоне 0,5–10 % (рисунок 6). Характер зависимости кривых для разных фракций одинаков. Наибольшее снижение времени плавления происходит при уменьшении фракции с 50 до 10–30 мм в зависимости от сплава (рисунок 7). Таким образом, изменение размера кусков сплава оказывает более сильное влияние (в десятки раз) на величину времени плавления, чем его состав. Наиболее приемлемым размером кусков для сплавов 1^й группы (при учете потерь при их дроблении) является интервал с 10 до 30 мм.

В сплавах 2^й группы при увеличении содержания кремния с 0,3 до 8 % время его плавления значительно снижается (в 20–50 раз в зависимости от фракции).

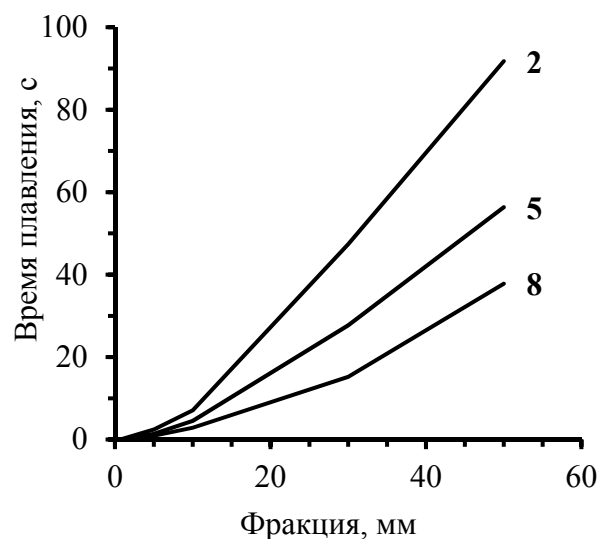
Таблица 2 – Зависимость времени плавления ферросплавов различных фракции (номера сплавов соответствуют составам в таблице 1)

Сплав №	Фракция, мм				
	1	5	10	30	50
	Время плавления, с				
1	28,183	194,695	401,737	1253,898	2151,64
2	0,197	2,458	7,128	47,433	91,799
3	0,133	1,700	5,134	32,689	64,889
4	0,128	1,500	4,923	29,775	59,890
5	0,120	1,423	4,563	27,725	56,398
6	0,104	1,297	3,948	24,000	49,008
7	0,091	1,180	3,461	18,806	42,000
8	0,079	0,950	2,890	15,231	37,837
9	28,931	198,253	404,524	1276,059	2187,352
10	0,181	2,283	6,724	42,572	82,653
11	0,106	1,364	4,072	23,688	48,835
12	0,100	1,344	4,042	23,253	47,879
13	0,118	1,427	4,194	24,917	51,136
14	0,141	1,717	5,202	32,783	65,852
15	0,095	1,266	3,568	19,980	41,488
16	0,122	1,442	4,190	26,786	51,926
17	0,123	1,462	4,272	27,900	54,044



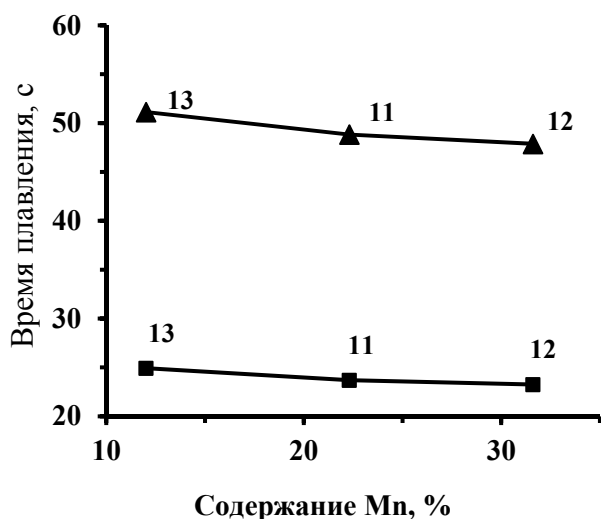
■ – фракция 30 мм; ▲ – фракция 50 мм
 Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 6 – Зависимость времени плавления от концентрации Si в сплавах



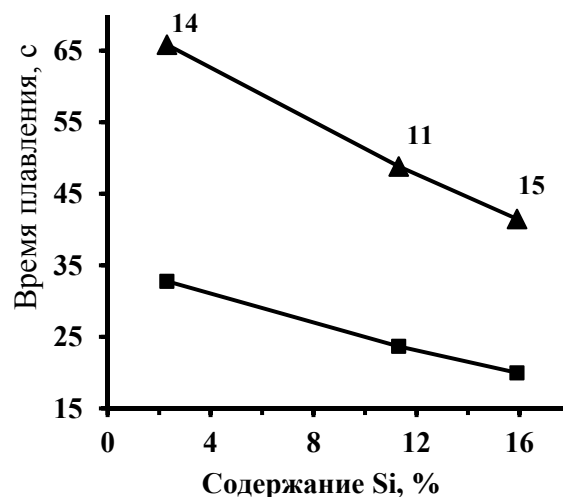
Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.
 Рисунок 7 – Зависимость времени плавления от фракции сплавов

В 3^й группе сплавов при изменении Mn в интервале с 12 до 31,6 % время плавления незначительно уменьшалось (рисунок 8). При изменении кремния от 2,3 до 15,9 % время плавления снижалось более значительно для всех фракций (рисунок 9). Это связано с влиянием кремния на величину плотности и



■ – фракция 30 мм; ▲ – фракция 50 мм
Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 8 – Зависимость времени плавления от концентрации Mn в сплавах



■ – фракция 30 мм; ▲ – фракция 50 мм
Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 9 – Зависимость времени плавления от концентрации Si в сплавах

температуру плавления сплавов. Характер кривых одинаков для разных фракций. Снижение времени плавления при изменении фракции с 50 до 10 мм более существенно, чем влияние кремния и марганца.

В 4^й группе сплавов с ростом содержания В до 1,5 и 4 % время плавления сплавов незначительно увеличивается, а при уменьшении фракции наблюдается снижение времени плавления для всех размеров.

Результаты определения размера куска ферросплава, а также практика производства показывают, что верхний предел фракции не должен превышать для разных сплавов 20–30 мм. Этот предел зависит от содержания кремния в сплаве: чем его больше, тем крупнее может быть кусок.

Нижний предел крупности связан в большей степени не со временем плавления, а с потерями ферросплава в виде мелочи при его дроблении и вводе в расплав, а также с энергозатратами при дроблении. Наиболее приемлемым нижним пределом фракции, по опыту заводов, является фракция 10 мм.

Таким образом, для всех легкоплавких сплавов рассмотренных систем следует рекомендовать для ввода в железоуглеродистый расплав фракцию 10–30 мм.

В шестой главе представлены результаты экспериментов по определению степени усвоения хрома железоуглеродистым расплавом (таблица 3).

Таблица 3 – Степень усвоения хрома сталью из ферросплава*

№ сплава	Содержание Cr в стали, %	Масса слитка, г	Масса Cr в шихте, г	Масса Cr в сплаве, г	Степень усвоения Cr, %
1	2,8	130,5	6,0	3,6	60,6
3	4,2	127,4	6,5	5,4	82,6
5	4,7	128,7	6,7	6,1	90,8
7	4,7	119,6	6,4	5,8	90,9
9	4,2	121,5	7,0	5,1	72,5
10	4,4	131,3	7,0	5,8	83,4
11	4,7	136,5	7,1	6,4	90,7
14	4,6	170,1	9,6	7,9	82,3
16	4,7	119,5	6,0	5,6	93,5
17	4,8	120,1	6,0	5,8	96,2

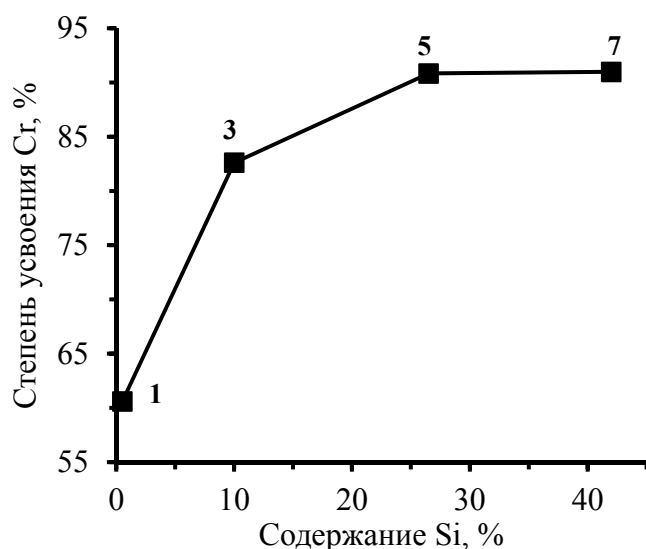
* – химический состав образцов ферросплавов приведен в таблице 1

Эксперименты по определению степени усвоения хрома сталью из ферросплавов проводили в высокотемпературной печи сопротивления. Количество ферросплава рассчитывали на получение 5 % содержания хрома в конечной стали, масса которой составляла 120-170 г. Химический состав стали для эксперимента, %: Cr – 0,03; Mn – 0,0023; Si – 0,05; C – 0,021.

Степень усвоения хрома (K) определяли по соотношению:

$$K = ([Cr]_{ст} / [Cr]_{фер}) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $[Cr]_{ст}$ – количество хрома в стали после опыта; $[Cr]_{фер}$ – количество хрома, введенного в сталь.



Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 10– Зависимость степени усвоения хрома от содержания кремния в сплаве

В 1^й группе сплавов у сплава 1 наименьшая степень усвоения хрома (60,8 %), с увеличением содержания кремния степень усвоения хрома увеличивается до 90,9 % у сплавов 5 и 7 (рисунок 10). Разница величин степени усвоения хрома образцов 5 и 7 незначительна, что говорит о том, что наибольшее влияние на его усвоение оказывает содержание в феррохроме Si 25 %.

В 2^й группе сплавов увеличение содержания кремния до 8 %, благотворно сказалось на

степени усвоения хрома, увеличив ее с 72,5 до 83,4 %.

В 3^й группе сплавов при увеличении содержания кремния на 1 % величина степени усвоения хрома увеличивается на ~ 0,9 %.

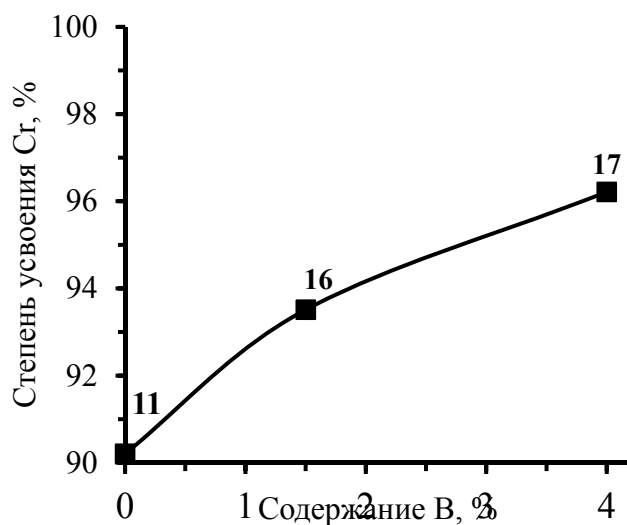
В 4^й группе сплавов увеличение бора в сплаве до 1,5 и 4%, увеличивает степень усвоения хрома с 90 до 93,5 и 96,2 % соответственно (рисунок 11).

Величина степени усвоения хрома связана, как показывают наши исследования, с плотностью, температурой плавления, удельной окисляемостью разных видов ферросплавов, их фазовым составом.

Полученные экспериментальные данные по усвоению хрома в лабораторных условиях хорошо согласуются с литературными данными о значениях степени усвоения хрома в промышленных условиях.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффективными способами повышения степени усвоения хрома сталью из хромовых ферросплавов являются снижение размера куска сплава и увеличение в нем содержания кремния. Увеличение содержания углерода и марганца в сплаве при

относительно постоянном содержании остальных элементов повышает усвоение хрома сталью в меньшей степени.



Номера сплавов соответствуют номерам в таблице 1.

Рисунок 11– Зависимость степени усвоения хрома от содержания бора в сплаве

Был проведен предварительный экономический расчет эффективности получения и применения наиболее массовых из изученных сплавов – низко- и высокоуглеродистого феррохрома, с повышенным содержанием кремния.

Как показали наши исследования, при увеличении в низкоуглеродистом феррохроме (НУФХ) кремния до 5-10 % усвоение хрома сталью должно увеличиться на 10-20 %, принимаем снижение расхода феррохрома 10 %. При стоимости феррохрома

(65 % Cr) 180 000 руб/т 1 кг Cr будет стоить 277 руб, а экономия от использования одной тонны НУФХ в сталеплавильном производстве составит 65 кг хрома или 18000 руб.

Принимаем, что получение высокоуглеродистого феррохрома с повышенным содержанием кремния (8 %) не повысит его себестоимости. Стоимость высокоуглеродистого феррохрома составляет 98 000 рублей за тонну, будем считать, что новый сплав будет равным ему по цене. Стоимость 1 кг хрома в этом сплаве составляет 150 рублей. Принимаем, что при усвоении хрома из этого сплава на 7 % выше, а экономия от использования одной тонны углеродистого высококремнистого ферросплава в сталеплавильном производстве составит 45 кг хрома или 6820 руб.

Заключение

Проведено изучение физико-химических характеристик хромсодержащих ферросплавов четырех групп: 1 – системы Fe-Cr-Si (низкоуглеродистый феррохром и силикохром); 2 – системы Fe-Cr-Si-C (высокоуглеродистый феррохром); 3 – системы Fe-Cr-Mn-Si (комплексный сплав); 4 – системы Fe-Cr-Mn-Si-B (комплексный борсодержащий сплав). Предложены рациональные составы сплавов, позволяющие увеличить усвоение хрома сталью, получены новые справочные данные об их свойствах и сделаны следующие выводы:

1. Пикнометрическим методом определена плотность хромсодержащих ферросплавов, показано, что увеличение содержания кремния в сплаве с 0,5 до 53,6 % приводит к снижению плотности на 9–37 % во всех группах сплавов; увеличение содержания марганца с 12,0 до 31,6 % приводит к незначительному (на 3 %) уменьшению плотности сплавов в 3^й группе, а увеличение бора с 1,5 до 4,0 % в 4 группе снижает плотность на 1–2 %.

2. Методом фиксирования кривых при охлаждении сплавов с хромом установлена зависимость их температуры плавления от концентрации кремния. Показано, что увеличение его содержания в 1^й – 3^й группах сплавов снижает температуры ликвидус и солидус. Увеличение содержания бора в сплавах группы 4 от 1,5 % до 4 % незначительно увеличивает температуру плавления.

3. Методом термогравиметрии определена удельная окисляемость хромсодержащих ферросплавов. Показано, что увеличение температуры и изотермическая выдержка увеличивают удельную окисляемость всех образцов ферросплавов.

4. Методом математического моделирования рассчитано время плавления хромсодержащих сплавов. В 1^й – 3^й группах сплавов с ростом содержания кремния время плавления уменьшается. Увеличение содержания бора в сплавах 4^й группы до 4 % приводит к некоторому увеличению времени плавления сплава. Увеличение размера куска с 1 до 50 мм всех сплавов значительно повышает их время плавления. Рекомендованная фракция ферро- и силикохрома, а также комплексных сплавов 10–30 мм.

5. В лабораторных условиях определена степень усвоения хрома сталью из различных ферросплавов. Для всех групп сплавов увеличение кремния повышает степень усвоения хрома от 60 до 90 %. В сплавах, содержащих бор его повышение от 1,5 до 4 % приводит к возрастанию степени усвоения хрома с 90 до 94 %.

6. Сделан вывод о рациональном составе хромсодержащих ферросплавов. Для сплавов группы 1 рекомендуемое содержание кремния 5–7 %, для сплавов 2^й группы 6–8 %. Для комплексных сплавов 3^й и 4^й групп рекомендуемое значение кремния не менее 10 %.

7. Проведена предварительная экономическая оценка эффективности получения и использования хромсодержащего сплава рекомендуемого состава в сравнении с используемыми в настоящее время. Увеличение содержания кремния в низкоуглеродистом и высокоуглеродистом феррохроме до 5 и 8 % без дополнительных затрат при их получении приведет к более высокой степени усвоения хрома сталью и снизит их удельный расход на 10 и 7 % соответственно.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Андреев, Н. А. Изучение плотности хромсодержащих ферросплавов [Текст] / Н. А. Андреев, В. И. Жучков, О. В. Заякин // *Электротехнология*. – 2012. – № 6. – С. 15-16.
2. Жучков, В. И. Состав и служебные характеристики хромовых ферросплавов [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев, О. В. Заякин, Я. И. Островский, В. И. Афанасьев // *Сталь*. – 2013. – № 5. – С. 36-37.
3. Zhuchkov, V. I. High-temperature oxidation of chromium-containing ferroalloys [Текст] / V. I. Zhuchkov, N. A. Andreev, R. I. Gulyaeva // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2014. – Issue 7. – P. 509-511.
4. Жучков, В. И. Изучение процесса усвоения хрома железоуглеродистым расплавом [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев // *Расплавы*. – 2015. – № 1. – С. 38-42.

5. Жучков, В. И. Математическое моделирование процесса плавления хромсодержащих ферросплавов в железоуглеродистом расплаве [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев, Е. Ю. Лозовая // Расплавы. – 2015. – № 3. – С. 19-26.

В других изданиях:

6. Жучков, В. И. Метод комплексной оценки ферросплавов [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев, О. В. Заякин / Доклады 4-го Литейного консилиума «Плавка чугуна и стали». г. Челябинск. 2010 г. – С. 64-66.

7. Жучков, В. И. Изучение плотности комплексных хромсодержащих ферросплавов [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев, О. В. Заякин / VI Международная научно-практическая конференция. г. Темиртау, 2011 г. – С. 146-149.

8. Андреев, Н. А. Изучение окисляемости хромсодержащих ферросплавов [Текст] / Н. А. Андреев, В. И. Жучков / Международная научная конференция Физико-химические основы металлургических процессов. г. Москва, 2012 г. – С. 65.

9. Zhuchkov, V. I Optimization of physicochemical characteristics of chromium ferro-alloys [Текст] / V. I. Zhuchkov, N. A. Andreev, R. I. Gulyaeva // Proceeding of The XIII INFACON. Vol II. Almaty, 2013. – P. 787-790.

10. Жучков, В. И. Влияние состава хромовых ферросплавов на степень их усвоения [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев / XV Международная научная конференция. г. Челябинск, 2013 г. – С. 155-158.

11. Жучков, В. И. Комплексные исследования высокотемпературных физико-химических процессов и совершенствование технологии получения хромсодержащих ферросплавов [Текст] / В. И. Жучков, О. В. Заякин, Н. А. Андреев, В. И. Афанасьев / Физическая химия и технология в металлургии: Сб. трудов Института металлургии УрО РАН. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство. – 2015. – С. 271-280.

12. Zhuchkov, V. I. Development of new ferroalloys compositions with chromium [Текст] / V. I. Zhuchkov, N. A. Andreev // Proceeding of The XIV INFACON. Vol. II. Kiev, 2015. – P. 407-413.

13. Жучков, В. И. Изучение свойств и разработка рациональных составов ферросплавов [Текст] / В. И. Жучков, Н. А. Андреев / Международная научно-практическая конференция «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья». г. Караганда, 2015 г. – С. 185-190.

14. Пат. 2537677 Российская федерация, МПК С22С35/00; С21С7/00. Комплексный сплав для микролегирования и раскисления стали на основе железа [Текст] / Андреев Н. А., Жучков В. И., Заякин О. В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН); заявл. 12.11.2013; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1. – 6 с.