



УДК 621.742

Поступила 12.02.2015

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭКОНОМНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

THE USE OF OXIDES OF NON-FERROUS METALS FOR ECONOMICAL ALLOYING OF STEEL

*В. С. РИМОШЕВСКИЙ, Московский институт сталей и сплавов, Москва, Россия,
Д. Э. ИВАНОВ, Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ, С. Л. РИМОШЕВСКИЙ,
Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*

*V. RIMOSHEVSKI, Moscow Institute of Steel and Alloys, Moscow, Russia,
D. IVANOV, L. TRIBUSHEVSKI, S. RIMOSHEVSKI,
Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*

Проведена сравнительная характеристика расчетных термодинамических параметров восстановления оксидов Ni, Mo и W через шлаковую фазу и приведены экспериментальные данные, полученные при плавке и легировании в сверхмощных электродуговых печах.

The research is made to compare characteristics of thermodynamic data on restitution of oxides Ni, Mo and W through slag phase and to evaluate experimental data of melting and alloying in superpower arc furnaces.

Ключевые слова. *Лигатура, высокоскоростная плавка, активность кислорода, снижение стоимости легирования, термодинамический расчет.*

Keywords. *Ligature, high-speed melting, activity of oxygen, reduction of cost of alloying, thermodynamic calculation.*

Термодинамический анализ реакций, протекающих между основными компонентами железоуглеродистых сплавов и оксидами цветных металлов, содержащихся в шлаке, показал возможность достаточно полного извлечения Ni, Mo и W при любых реальных условиях плавки в сверхмощных электродуговых печах. Следует отметить, что плавка в электродуговых печах обеспечивает высокий перегрев и жидкотекучесть шлаковой фазы, что позволяет исключить кинетические тормозящие факторы.

Физико-химические свойства легирующих элементов и их оксидов приведены в табл. 1.

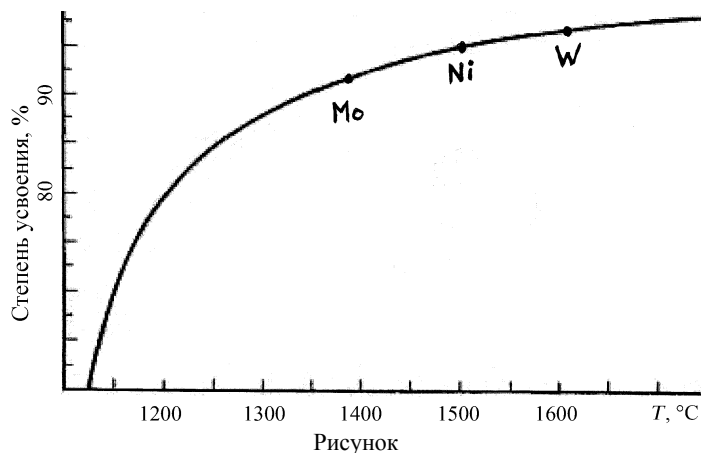
Таблица 1. Физико-химические свойства легирующих элементов и их оксидов

Элемент	Электронное строение атомов	Атомная масса	Плотность, г/см ³	T _{пл} , К	T _{кип} , К	Формула оксида	Энергия образования ΔG°, Дж/(г-атом)
Никель	3d ⁸ 4s ²	58,7	8,9	1728	3170	NiO	-262315 + 108,8T
Молибден	4d ⁵ 5s ¹	95,9	10,2	2890	5100	MoO ₃	-306049 + 90T
Вольфрам	5d ⁴ 6s ²	183,8	19,2	3660	5640	WO ₃	-307535 + 81,4T

В отличие от традиционной технологии выплавки стали в печах небольшой емкости, применяемых в машиностроении, в металлургии используются более сложные процессы плавки, обеспечивающие за счет повышенной чистоты стали по примесям, высокое качество металлопродукции.

Обязательной технологической операцией такой выплавки стали является проведение процессов десульфурации и дефосфорации. Технологии высшего уровня реализуются при непрерывной подаче шлакообразующих компонентов и окислителей, что позволяет соблюдать высокоскоростной режим плавки.

Применяемая в металлургии технология скоростной плавки включает в себя следующие стадии. Для повышения производительности печи первая металлозавалка осуществляется на «болото» массой 15–



Рисунок

25 т, состоящего из металла и шлака. В это же время в зависимости от выплавляемой марки стали на «болото» производится загрузка лигатуры, содержащей оксиды никеля, молибдена, вольфрама. Шихта плавится на максимально высоких ступенях напряжения. Для интенсификации плавления используются стеновые газокислородные горелки.

Загрузка лигатур на «болото» обеспечивает восстановление металлов из оксидов в начальный период плавки первой металлозавалки [1].

Через определенное время после подвалки металлошихты производится параллельная продувка кислородом и вспенивание сталеплавильного шлака.

Для этого осуществляют непрерывную подачу смеси, состоящей из известняка и карбюратора.

Если объемная плотность жидкого шлака составляет 3,2–3,5 г/см³, то вспененного – 2,0–2,5 г/см³, что увеличивает толщину слоя шлака в 2,0–2,5 раза.

Мелкие частицы углерода, попав в шлак, взаимодействуют с оксидами металла с образованием многочисленных пузырьков СО. Не обладая достаточной кинетической энергией, пузырьки некоторое время остаются в шлаке. Известь несколько охлаждает шлак, что обеспечивает образование устойчивой пены.

После проплавления всей шихты и обработки жидкого металла на предмет удаления серы и фосфора производится отбор проб для проведения экспресс-анализа химического состава и определения степени усвоения легирующих элементов.

На рисунке приведены данные по степени усвоения Mo, Ni, W в зависимости от температуры плавки.

Свойства легирующих элементов, их сродство к кислороду определяются атомным строением, поэтому и степень усвоения коррелируется положением атомов в Периодической системе Д. И. Менделеева. В частности, для металлов переходных групп при увеличении числа электронов на незаполненной внешней *d*-оболочке снижается прочность оксидов и соответственно увеличивается степень усвоения.

Для оценки интенсивности процессов, протекающих между компонентами расплава и оксидами Ni, Mo и W, измеряли активность кислорода, используя электрохимические датчики активности. Сущность метода заключается в измерении ЭДС, возникающей в гальваническом элементе, твердым электролитом в котором является огнеупорная оксидная керамика с ионной проводимостью. По уравнению Нернста ЭДС этого гальванического элемента равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{x_1}}{a_{x_2}}.$$

Здесь *n* – число молей электронов, переносимых при потенциалоопределяющем процессе; *F* – постоянная Фарадея; *a*_{*x*1} и *a*_{*x*2} – активность компонентов *x*₁ и *x*₂ в расплаве *a* эталона. Описанный метод широко используется в сталеплавильном производстве для измерения активности кислорода (*a*₀). В данном случае использовалась ячейка, где в качестве материала твердого электролита в форме колпачка, применен оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, электроды сравнения Mo, Ni, W и порошковые смеси MoO₃, NiO и WO₃. ЭДС измеряли высокоомным цифровым вольтметром. Активность кислорода в шлаке с учетом известной температурной зависимости константы реакции в эталоне рассчитывали по формуле [2]:

$$\lg a_0 = 2,865 - \frac{10,087E + 5661}{T}.$$

Результаты измерений *a*₀ показывают, что после введения оксидов молибдена, никеля и вольфрама наблюдается сильное пересыщение расплава растворенным кислородом. Затем под воздействием растворенного кислорода преимущественно с углеродом в зависимости от соотношения температуры плавки значения *a*₀ снижаются до исходного, а иногда и ниже. Длительность восстановления исходных значений активности кислорода в расплаве характеризует завершение реакции восстановления легирующих элементов. Для данных условий она составляет 3–7 мин.

Также был произведен расчет значений свободной энергии Гиббса оксидов легирующих элементов с углеродом (табл. 2).

Таблица 2. Расчетные значения ΔG° и $\lg K$ реакций оксидов легирующих элементов с углеродом в сплавах на основе железа

Реакция	ΔG° , Дж/моль	$\lg K$
$\text{MoO}_{3\text{ТВ}} + [\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{Mo}]^{\text{Fe}} + \text{CO}_\Gamma$	$332312,9 - 307,5T$	$-\frac{17348,62}{T} + 16,05$
$\text{NiO}_{\text{ТВ}} + [\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{Ni}]^{\text{Fe}} + \text{CO}_\Gamma$	$98186,52 - 172,9T$	$-\frac{5125,89}{T} + 9,026$
$\text{WO}_{3\text{ТВ}} + [\text{C}]^{\text{Fe}} = [\text{W}]^{\text{Fe}} + \text{CO}_\Gamma$	$343000,6 - 318,84T$	$-\frac{17906,58}{T} + 16,64$

С практической точки зрения рассмотренные легирующие элементы по способности восстанавливаться из собственных оксидов относятся к легковосстанавливаемым и приближаются к 100% [1].

Расчетные и практические показатели свидетельствуют о том, что в зависимости от условий производства при использовании совмещенных технологий можно полностью или частично заменить традиционные ферроникель, ферровольфрам, ферромolibден лигатурами на основе их основных оксидов, что в значительной степени снижает стоимость легирования стали и удешевляет конечную продукцию.

Литература

1. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов / С. Н. Леках [и др.]. Мн.: Наука и техника, 1996. 173 с.
2. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Metallurgija. 1975. 504 с.

References

1. Jekonomnoe legirovanie zhelezouglerodistyh splavov [Economical alloying iron-carbon alloys] S. N. Lekah [i dr.]. Minsk, Navuka i tjechnika Publ., 1996. 173 p.
2. K u l i k o v I. S. Raskislenie metallov [Deoxidation metals] Moscow, Metallurgija Publ., 1975. 504 p.

Сведения об авторах

Римошевский Сергей Леонидович, тел. +375 296 768 309, metallon-invest@yandex.ru, *Иванов Дмитрий, Трибушевский Л. В.*, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, Минск
Римошевский Владислав Сергеевич, Московский институт сталей и сплавов, Москва, Россия,

Information about the authors

Rimoshevski Sergei, Senior Research Scientist, tel. +375 296 768 309, metallon-invest@yandex.ru, *Ivanov Dmitry*, Senior Research Scientist, *Tribushevski L.*, Research Scientist, Research Laboratory, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
Rimoshevski Vladislav, Master's Degree Student, tel. +7(962)969 58 02, Moscow Institute of Steel and Alloys, Moscow, Russia