

УДК 669.046:66.046.5:546.18

**В. Л. Найдек, В. Н. Костяков, В. Б. Сидак, А. И. Мацкул,
А. А. Волошин, Н. В. Кирьякова**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ЛЕГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ВАНАДИЕМ ИЗ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА ВАНАДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Рассмотрены особенности технологии легирования углеродистой стали ванадием из оксидного расплава ванадиевого концентрата. Показано, что изменением количества ванадиевого концентрата, вводимого в расплав, можно регулировать содержание ванадия в стали.

Розглянуто особливості технології легування вуглецевої сталі ванадієм з оксидного розплаву ванадієвого концентрату. Показано, що зміною кількості ванадієвого концентрату, введеного в розплав, можна регулювати вміст ванадію в сталі.

The features of technology of alloying of carbon steel are considered by vanadium from oxide fusion of vanadium concentrate. The, change of quantity of the vanadium concentrate entered in fusion is shown regulates maintenance of vanadium in steel.

Ключевые слова: ванадиевый шлак, ванадий, концентрат, легирование, сталь, техногенные отходы.

Известно, что углеродистые стали, используемые для изготовления отливок, в большинстве случаев не удовлетворяют возросшим требованиям, а их применение часто приводит к увеличению массы деталей, а также сокращению срока службы машин.

Повышение эксплуатационных характеристик литой стали на практике, как правило, достигается ее легированием или термической обработкой. Следует отметить, что термоупрочнение деталей требует введения новых мощностей, то есть дополнительных капиталовложений, что повышает себестоимость отливок.

Одним из широко применяемых легирующих элементов в металлургии является ванадий с практически неограниченной сферой применения в сталях и сплавах самых разнообразных классов и назначений. Так, например, при введении ванадия (0,1 %) в сталь эффективность ее упрочнения в несколько раз выше, чем при легировании в том же количестве марганцем, хромом или никелем [1].

Традиционным способом легирования стали ванадием является введение феррованадия в сталеплавильный агрегат в конце плавки или в ковш при выпуске металла из печи.

Однако стоимость феррованадия достаточно высокая, что ограничивает применение ванадия при изготовлении отливок.

Технико-экономический анализ применения ванадийсодержащих сталей показал, что наиболее перспективными отраслями промышленности для внедрения ванадийсодержащих сталей являются вагоно- и тракторостроение, а также металлургическое машиностроение.

Следует отметить, что в бывшем СССР более 80 % всей применяемой ванадиевой стали легировалось с использованием конвертерного шлака [1]. Особенностью этой технологии являются предварительное восстановление значительного количества окси-

дов железа, содержащихся в ванадиевом шлаке, и разрушение тугоплавких шпинелидов, содержащих ванадий. Это снижает скорость процесса восстановления оксида ванадия. Введение в восстановительный период легирующе-восстановительной смеси, состоящей из ванадиевого шлака, дробленого ферросилиция и коксика, обеспечивает усвоение ванадия металлом до 80-90 %. Однако легирование стали по этой технологии сопровождается заметным повышением окисленности восстановительного шлака и снижением его основности (в печах с основной футеровкой), в результате чего сталь содержит повышенные концентрации кислорода, серы и неметаллических включений.

Для образования окислительного шлака более рационально использовать ванадиевый шлак, который вводят в печь в ранние периоды — завалки, плавления, окислительный. При этом одновременно происходят окисление углерода, распад и растворение в печном шлаке ванадиевого шпинелида. Последующее раскисление шлака позволяет осуществить более полное и быстрое восстановление ванадия [2]. Реализация технологии с ранней присадкой ванадиевого шлака позволила при неизменных продолжительности плавки и расходе электроэнергии получить металл высокого качества при усвоении ванадия металлом 90-95 % и вдвое снизить затраты на легирование ванадием по сравнению с применением феррованадия [3-5].

Особенно эффективно применять ванадиевый конвертерный шлак при выплавке стали в печах с кислой футеровкой. Во-первых, нет необходимости в удалении печного шлака в процессе плавки и, во-вторых, в процессе плавления и окислительного периода плавки происходит заметное восстановление ванадия, таким образом значительно упрощается технология выплавки стали. Эти обстоятельства позволяют вводить ванадиевый шлак в шихту, что дает возможность совместить периоды плавления и окисления и сократить продолжительность плавки.

Как правило, расход ванадиевого шлака в зависимости от марки стали составляет 1,2-2,2 % от массы металла. Шлаки имеют нормальные жидкоподвижность и химический состав [6].

Анализ литературных данных показывает, что метод прямого легирования стали ванадием из оксидных расплавов является технологичным и позволяет уменьшить безвозвратные потери ванадия, расширить ресурсы материалов для легирования ванадием, а, следовательно, увеличить объем производства ванадиевых сталей, существенно снизить их себестоимость.

В ФТИМС НАН Украины в последнее десятилетие интенсивно ведутся работы по созданию научных и технологических основ жидкофазного восстановления металлов из различных оксидных материалов. В результате предложен механизм жидкофазного восстановления металлов и разработаны технологии получения лигатур и сплавов из техногенных отходов, обеспечивающие удешевление производимой продукции и улучшение экологической обстановки в местах их образования.

Одним из направлений в проблеме использования техногенных отходов является прямое легирование литейных сплавов легирующими элементами из оксидных расплавов в процессе плавки.

Перспективность этого метода легирования чугуна и стали подтверждена многочисленными исследованиями [1, 7, 8].

Актуальность этого направления заключается еще и в том, что в Украине отсутствуют сырьевые ресурсы для производства большинства легирующих элементов, в том числе ванадия.

В данной работе исследованы особенности технологии легирования углеродистой стали ванадием из оксидного расплава ванадиевого концентрата. Плавки стали проведены в дуговой печи постоянного тока с кислой футеровкой.

Шихтой служила углеродистая сталь следующего состава, в %: 0,28 C; 0,32 Si; 0,35 Mn; 0,16 Ni; 0,23 Cr и ванадиевый концентрат, содержащий 18-22 V₂O₅; 14-18 SiO₂; 8-11 MnO; 7-10 TiO₂; 2-4 Cr₂O₃; 1-4 CaO; 2-4 MgO; 1-3 Al₂O₃; 35,5 Fe₂O₃.

Получение и обработка расплавов

В качестве восстановителя и флюсообразующей присадки применяли ферросилиций марки ФС65 и мрамор (CaO) соответственно.

Ванадиевый концентрат вводили в ванну печи в смеси с ферросилицием и мрамором из расчета получения в выплавленной стали содержания ванадия 0,4 %.

В ряде плавков содержание ванадиевого концентрата в смеси было в 1,5 и 2,0 раза ниже. Во всех плавках смесь ванадиевого концентрата, ферросилиция и мрамора (известь) вводилась в расплав после полного расплавления металла определенными порциями.

После полного расплавления вводимой смеси, перегрева металла в печи до 1630-1650 °С и выдержки металла в течение 7-10 мин последний разливался в литейные формы.

Температура жидкого металла измерялась прибором УПИТ, в котором в качестве термоэлектрического датчика использовалась вольфрам-рениевая термопара.

Химический анализ выплавленного металла определяли на приборе РЕММ-102.

В табл. 1 приведен усредненный химический состав выплавленной стали, легированной ванадием, из оксидного расплава ванадиевого концентрата.

Из анализа приведенных данных следует, что содержание ванадия в выплавленной стали изменяется в пределах 0,14-0,37 % в зависимости от количества вводимого концентрата. Наиболее высокая концентрация ванадия в выплавленной стали наблюдается при введении ванадиевого концентрата в количестве 6 кг на 1 т стали, что соответствует конечному содержанию ванадия в стали 0,37 %.

С уменьшением количества вводимого концентрата в ванну печи содержание ванадия в выплавленной стали снижается до 0,14 %. Это говорит о том, что путем изменения содержания ванадиевого концентрата в шихте можно выплавлять сталь с заданной концентрацией ванадия.

Химический состав конечного шлака для различных режимов плавки приведен в табл. 2.

Таблица 1. Усредненный химический состав выплавленной стали

Расчетное содержание ванадия, %	Содержание элементов, %			
	Si	Mn	V	Cr
0,20	0,31	0,10	0,14	0,16
0,27	0,35	0,20	0,16	0,11
0,40	0,49	0,15	0,37	0,13

Таблица 2. Химический состав конечного шлака

Компоненты шлака, %							
SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
26,97	10,48	1,50	2,71	37,03	4,04	4,08	1,32
16,51	7,96	1,45	0,82	49,98	3,36	4,56	1,37
20,77	7,43	1,40	3,72	51,68	4,25	3,97	0,62

Из данных таблицы видно, что большинство плавков имеет повышенное содержание оксида ванадия в шлаке. Это говорит о том, что при вводе смеси, содержащей ванадиевый концентрат, в жидкую ванну после расплавления шихты и перегрева расплава в течение 7-10 мин не достигается полное восстановление ванадия.

При таких режимах плавки степень восстановления ванадия находится в пределах 0,58-0,62. Имеет место повышенное содержание оксида кальция в шлаке. Последний вводили в смесь из расчета обеспечения соотношения $CaO/SiO_2 = 1$ после расплавления смеси.

При данном способе ввода смеси в расплав содержание извести должно быть гораздо меньше. По-нашему мнению, количество извести в смеси не должно превышать 50 % от вводимого содержания ферросилиция.

Результаты выполненных исследований показали, что технология легирования стали ванадием из оксидного расплава ванадиевого концентрата весьма эффективна. Она позволяет выплавлять сталь с заданным содержанием ванадия без применения феррованадия. Это дает возможность уменьшить затраты на производство стали, а следовательно, и снизить ее себестоимость.



Список литературы

1. Филипенков А. А. Отливки из ванадийсодержащих сталей. - М.: Машиностроение, 1982. - 125 с.
2. Довгопол В. И., Раковский Ф. С., Глазов А. Н. Чер. металлургия: Обзорная информация. - М.: Черметинформация, 1980. - 16 с.
3. Веселовский А. И., Кожевников Г. Н., Попов А. Д. // Литейн. про-во. - 1975. - № 3. - С. 37.
4. Попов А. Д., Филипенков А. А., Белоусов Л. А. XXII Всесоюзная научно-техническая конференция: Тез. докл. - М.: НИИмаш, 1969. - Ч. I. - С. 364-367.
5. Довгопол В. И., Смирнов Л. А., Овчинников Г. К. // Сталь. - 1976. - № 7. - С. 21.
6. Гришианов М. П., Довгопол В. И., Филипенков А. А. // Шлаки черной металлургии. - Свердловск: УралНИЧМ, 1975. - Т. 23. - С. 113.
7. Бобкова О. С., Барсегян В. В. // Металлург. - 2006. - № 9. - С. 43-46.
8. Костяков В. Н., Сидак В. Б. Перспективы применения технологии прямого легирования литейных сплавов оксидами металлов // Процессы литья. - 2008. - № 3. - С. 26-30.

Поступила 02.12.2008

УДК 669.154:532.74

А. М. Скребцов

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

РАЗРУШЕНИЕ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА ПРИ ЕГО НАГРЕВЕ (ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА)

Для кластеров металлического расплава разработаны методы определения их скорости распада и другие количественные характеристики процесса. Распад кластеров происходит в кинетическом режиме с энергией активации в начале процесса до 800 кДж/моль, а в его конце - до 0, 10-6,00 кДж/моль.

Для кластерів металевого розплаву розроблено методи визначення їх швидкості розпаду і інші кількісні характеристики процесу. Розпад кластерів відбувається в кінетичному режимі з енергією активації на початку процесу до 800 кДж/моль, а в його кінці - до 0, 10-6,00 кДж/моль.

The new method for decay speed determination and other quantitative process characteristics have been developed for the clusters decay occurs in kinetic regime. The activation energy is up to 800 kJ/mol at the beginning of the process and is up to 0, 10-6,00 kJ/mol at the end of it.

Ключевые слова: кластеры, металлический расплав, кинетический режим, энергия активности.

Введение

В публикации [1] были частично обсуждены вопросы распада кластеров металлического расплава с помощью метода регистрации дифракционной картины рентгеновских лучей, падающих на их поверхность. Отмечено, что от жидкого вещества лучи отражаются под теми же углами, что и от твердого. По сравнению с твердым отражение от жидкого значительно размыто и фиксируется четко только его первый максимум под малыми углами падения лучей к плоскости пробы [2].

По кривой отражения интенсивности J излучения находят величину первого максимума (J_{\max}) и строят функцию радиального распределения атомов (ФРРА) в металле [2]. ФРРА показывает, какое количество атомов находится в жидкости на расстоянии r от