



В случае поглощения азота такими металлами, как железо, никель и медь, энергия возбужденных молекул азота имеет существенное значение, что позволяет при плазменном плавании в десятки (железо) и даже сотни (медь, никель) раз повысить содержание азота, по сравнению со стандартной растворимостью [3, 4].

Для высокорекреационных металлов энергия возбужденных молекул азота практически не оказывает существенного влияния на равновесное содержание его в металле, а лишь способствует увеличению скорости поглощения. Одним из объяснений отмеченных особенностей может служить сравнение значений энергии Гиббса, рассчитанных в работе [5] для реакции абсорбции азота различными жидкими металлами при дуговом и плазменном плавании. Для высокорекреационных металлов его значение намного ниже (ванадий — 2,67; ниобий — 8,9 кДж), чем для металлов с низким сродством к азоту (железо — 149,38; никель — 147,08 кДж) [5].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в металлах с высокой (ванадий, ниобий и др.), в отличие от металлов с низкой, абсорбционной спо-

собностью (железо, никель и др.), не происходит значительного увеличения содержания азота за счет дополнительной энергии возбужденных дугой молекул газа, поскольку процесс поглощения азота высокорекреационными металлами сопровождается выделением, а не поглощением тепла.

1. *Investigation of kinetics of absorption of nitrogen by highly reactive liquid metals* / G. M. Grigorenko, Yu. M. Pomarin, V. Yu. Orlovsky, V. V. Lakomsky // LMPC 2003. — Nancy, 2003. — P. 367–374
2. *Азот в жидких высокорекреационных металлах и сплавах* / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, В. В. Лакомский. — Киев: Сталь, 2003. — 154 с.
3. *Лакомский В. И.* Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
4. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 189 с.
5. *Лакомский В. И., Помарин Ю. М., Григоренко Г. М.* Термохимия реакций взаимодействия азота из атмосферы электрической дуги с жидкими металлами // Пробл. спец. электротехнологии. — 1993. — № 2. — С. 72–77.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 31.03.2006

УДК: 669.046:66.046.5:546.18

ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

**В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко,
С. Н. Медведь, Е. А. Шевчук**

Изучено поведение фосфора при жидкофазной плавке отвального электросталеплавильного шлака. Показано, что совмещение окислительного и восстановительного периодов при жидкофазной плавке не позволяет осуществить дефосфорацию металла.

Behavior of phosphorus in liquid-phase melting of non-utilizable electric steel melting slag was studied. It is shown that combination of oxidizing and reduction periods in liquid-phase melting does not make it possible to realize the metal dephosphorization.

Ключевые слова: жидкофазная плавка; теплообмен; отвальный электросталеплавильный шлак; металл; фосфор

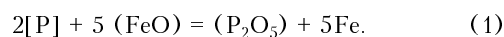
Поведение фаз при жидкофазной плавке оксидсодержащих материалов имеет свои особенности, поскольку протекание физико-химических процессов в плавильной ванне происходит в пенящемся шлаке. Интенсификации процессов тепло- и массопереноса в ванне способствуют перемешивание и высокие температуры в зоне интенсивного теплообмена при плавке в дуговой печи.

Одной из вредных примесей в стали является фосфор. Хрупкие прослойки, обогащенные фосфо-

ром, располагаются в межзеренном пространстве и снижают пластические свойства металла. Особенно заметно это проявляется при низких температурах.

Для окисления фосфора необходимо ведение плавки в сильноокислительных условиях на высокоосновных шлаках [1].

Фосфор окисляется в фосфорный ангидрид P_2O_5 по реакции



При высокой температуре P_2O_5 легко восстанавливается углеродом и железом до элементарного фосфора, который немедленно растворяется в металле.

© В. Н. КОСТЯКОВ, Е. Б. ПОЛЕТАЕВ, Г. М. ГРИГОРЕНКО, С. Н. МЕДВЕДЬ, Е. А. ШЕВЧУК, 2006



Таблица 1. Химический состав шлаков окислительного периода плавки различных сталей

Марка стали	Массовая доля компонентов шлака, %								
	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	P
Высокоуглеродистая	44,2	18,28	6,38	4,80	15,48	6,52	2,57	2,40	0,27
Среднеуглеродистая	42,4	20,82	7,16	3,65	9,48	12,28	3,90	2,00	0,11
Низкоуглеродистая	37,2	16,50	6,71	4,01	10,12	20,30	4,80	2,30	0,14

Фосфорный ангидрид, характеризуясь довольно сильными кислотными свойствами при температуре 1600 °С, легко соединяется с оксидом железа FeO с образованием фосфата 3FeO·P₂O₅. При достаточной концентрации CaO в шлаке фосфорный ангидрид связывается в прочное соединение 4CaO·P₂O₅. В результате в шлаке получается смесь железистого и кальциевого фосфатов. Таким образом, фосфорный ангидрид распределяется между свободными основаниями шлака с преобладанием в нем фосфатов железа и кальция.

Наличие в шлаках свободного кремнезема разрушает тетракальциевый фосфат 4CaO·P₂O₅, а углерод и марганец, присутствующие в расплаве, восстанавливают фосфорный ангидрид. Поэтому изменение основности шлака в сторону повышения в нем содержания SiO₂ вызывает переход фосфора из шлака в металл, поскольку при высокой температуре SiO₂ вытесняет из 4CaO·P₂O₅ пятиокись фосфора с образованием силиката (4CaO·P₂O₅ + SiO₂ → P₂O₅ + 4CaO·SiO₂), а фосфор ангидрида восстанавливается углеродом или железом на границе раздела шлак–металл, в результате чего переходит в металл. Поэтому в печи с кислой футеровкой осуществить дефосфорацию металла практически невозможно.

Возрастание температуры способствует повышению интенсивности взаимодействия между углеродом металла и оксидом железа FeO шлака. Поэтому увеличение температуры сопровождается существенным понижением содержания оксида железа в шлаке, особенно в слое, непосредственно примыкающем к металлу. При достаточно высокой температуре дефосфорация металла происходит медленно или совсем не происходит. При низком содержании

углерода в металле (<0,2 %) температура оказывает лишь небольшое влияние на окисление фосфора [2].

При плавке металла в печах с основной футеровкой условия дефосфорации наиболее благоприятны в период расплавления шихты, характеризующийся низкой температурой металла и его высокой окисленностью. На характер протекания дефосфорации существенное влияние оказывают примеси, содержащиеся в металле. Так, марганец, кремний, хром и другие элементы, отличаясь большим сродством к кислороду, заметно замедляют скорость дефосфорации металла.

Дефосфорация металла в процессе плавки более эффективна при обеспечении окислительной среды, высокой активности оксидов железа в шлаке, достаточно высокой основности шлака, наличии шлаков с незначительным содержанием фосфора, замене шлака, низкой температуре металла.

В работе [3] приведены результаты исследования скорости окисления фосфора в зависимости от его количества в металле, парциального давления кислорода и температуры. Установлено, что кинетика дефосфорации определяется количеством кислорода в граничных поверхностях металла, степенью перехода кислорода к контактной поверхности, на которой осуществляется реакция окисления фосфора, степенью перехода фосфора к той же поверхности, собственно реакцией окисления фосфора с образованием фосфорного ангидрида.

Скорость дефосфорации выражается следующей формулой:

$$-\frac{dP}{d\tau} = ([O]_{\text{н}} - [O]_{\text{ж}}) D / \frac{A}{\delta} V.$$

где $dP/d\tau$ — скорость дефосфорации, %/с; $[O]_{\text{н}}$ — количество кислорода на контактной поверхности металл–шлак, %; $[O]_{\text{ж}}$ — содержание кислорода в момент τ в металле, %; D — коэффициент диффузии кислорода к контактной поверхности, см²/с; V — общий объем жидкого металла, см³; A — площадь контактной поверхности, на которой происходит реакция, см²; δ — толщина диффузионного слоя металла, равная 0,004 см.

В приведенной выше формуле $A/\delta = 1,91 \cdot 10^2 = \text{const}$.

Выполненные авторами расчеты позволили сделать вывод, что лимитирующей стадией дефосфорации металла является диффузионное поступле-

Таблица 2. Зависимость количества фосфора в сплаве от содержания углерода

Массовая доля элементов, %				
C	Si	Mn	Fe	P
6,52	13,23	75,80	4,22	0,130
6,39	12,56	77,45	3,48	0,120
1,90	18,00	80,00	3,53	0,069
1,89	17,00	70,64	10,40	0,062
1,80	13,24	77,70	7,19	0,072
1,68	14,10	75,66	8,50	0,058



Таблица 3. Химический состав выплавленного сплава

Номер плавки	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
4.11	7,61	0,60	1,92	35,40	1,28	0,065	0,018	50,5
4.12	6,70	0,093	1,48	29,20	2,15	0,068	0,020	59,4
4.13	5,74	0,20	1,78	34,47	2,45	0,057	0,020	55,28
4.14	6,96	0,10	2,08	35,00	2,05	0,054	0,019	53,74
4.15	6,07	0,20	1,77	34,40	1,98	0,043	0,019	54,10
4.17	7,16	0,30	1,85	36,70	1,30	0,036	0,029	52,60

ние кислорода к поверхности, где происходит реакция. Следовательно, дефосфорация протекает на возникающей в объеме металла контактной поверхности металл–шлак или на введенной в металл частице шлакообразующего материала. Например, при введении в металл частиц материала газом-носителем дефосфорация должна осуществляться с большой скоростью, поскольку металл энергично перемешивается, и контактные слои шлака и металла интенсивно обновляются, в результате чего продукты реакции быстро удаляются из зоны реакции в шлак, растворяясь в нем.

В работах [4, 5] установлено, что при жидкофазной плавке процессы восстановления и расплавления окатышей протекают в твердожидкой фазе пенящегося шлака. Интенсивное перемешивание твердожидкой фазы в ходе плавки обуславливает значительное увеличение скорости протекания тепло- и массообменных процессов. Поэтому между продувкой жидкой ванны газореагентными средами и жидкофазной плавкой существует определенная аналогия. Следовательно, некоторые закономерности дефосфорации металла при продувке жидкой ванны газореагентными смесями могут быть распространены на процесс жидкофазной плавки.

В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины изучено поведение фос-

фора в ходе переплава отходов ферросиликомарганца и отвальных электросталеплавильных шлаков в дуговой печи постоянного тока.

Химический состав отвальных шлаков следующий, %: 7,16 FeO; 22,55 Cr₂O₃; 17,37 SiO₂; 15,21 MgO; 7,58 CaO; 2,31 CaF₂; 7,40 MnO; 7,80 Al₂O₃; 0,048 S; 0,0706 P.

В качестве восстановителя и флюсообразующих добавок использовали коксовый орех, известняк и плавиковый шпат. Предварительно проанализировали химический состав шлаков окислительного периода плавки различных сталей (табл. 1) [6].

Из приведенных данных следует, что наиболее высокое содержание фосфора в шлаке обнаружено при выплавке высокоуглеродистой стали. Для средне- и низкоуглеродистой сталей концентрация фосфора в шлаке примерно одинакова и практически в два раза ниже, по сравнению с высокоуглеродистой.

В табл. 2 представлены данные о влиянии углерода на содержание фосфора в сплаве при переплаве отходов ферросиликомарганца.

Анализ табл. 2 показывает, что с увеличением количества углерода в сплаве происходит интенсивное восстановление углеродом железа из оксида, что замедляет процесс дефосфорации сплава.

Большой интерес представляют данные о поведении фосфора при переплаве отвального шлака, содержащего оксиды металлов. В этом случае окислительно-восстановительные процессы совмещены и протекают в твердожидкой фазе пенящегося шлака, что существенно влияет на поведение фаз, в частности фосфора.

Как следует из анализа данных табл. 3, выплавленный сплав из отвального электростале-

Таблица 4. Влияние основности шлака на степень усвоения металлом фосфора и серы из шихтовых материалов

Номер плавки	Основность шлака,	$\frac{G_M P_M}{G_{ш} P_{ш}}$ 100, %	$\frac{G_M S_M}{G_{ш} S_{ш} G_K S_K}$ 100, %
	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$		
4.11	0,9	15,3	24,2
4.12	1,3	7,9	1,35
4.13	1,55	5,5	1,11
4.14	1,4	8,44	2,09
4.15	1,4	8,7	2,12
4.17	1,2	8,7	3,97

Примечание. Здесь G_M — количество выплавленного сплава, кг; $G_{ш}$, G_K — расход соответственно отвального шлака и коксового ореха на плавку, кг; P_M , $P_{ш}$ — содержание фосфора соответственно в выплавленном металле и отвальном шлаке, %; S_M , $S_{ш}$, S_K — содержание серы соответственно в выплавленном металле, отвальном шлаке и коксовом орехе, %.

Таблица 5. Изменение химического состава металла до и после обработки его рафинирующим шлаком

Исследуемый металл	Массовая доля элементов, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S
Исходный	6,76	0,27	1,84	34,1	1,98	0,057	0,065
После расплавления и обработки шлаком	5,32	0,056	0,823	35,94	—	0,068	0,016

Примечание. Остальное железо.



плавильного шлака представляет собой высокоуглеродистый феррохром с пониженным содержанием хрома. Количество фосфора в феррохроме составляет 0,036... 0,068 %.

Установлено, что основность шлака оказывает влияние на степень усвоения металлом фосфора и серы из шихтовых материалов в процессе восстановительной плавки (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что проведение восстановительного процесса под кислым шлаком характеризуется высокой степенью перехода фосфора и серы в металл. С увеличением основности шлака степень усвоения металлом фосфора и серы из отвального шлака и кокса резко уменьшается. Так, при основности шлака 1,2 (плавка № 4.17) степень усвоения металлом фосфора из шихтовых материалов снижается почти в 1,75, по сравнению с аналогичным показателем плавки № 4.11, а серы — в 6,0 раз. Повышение основности шлака от 1,2 до 1,55 не оказывает заметного влияния на коэффициент распределения фосфора и серы между металлом и шлаком.

С целью изучения эффективности дефосфорации и десульфурации высокоуглеродистого расплава рафинирующим шлаком проведена плавка с использованием металла плавки 4.11... 4.15 и рафинирующего шлака, содержащего 56 % CaO, 27 % FeO и 17 % CaF₂. Последний составляли из известняка (56 % CaO), железорудных окатышей Комсомольского ГОКа (2 % FeO; 87,3 % Fe₂O₃; 8,5 % SiO₂) и плавикового шпата. Расход шлака — 6 % массы обрабатываемого металла.

Металл обрабатывали двумя порциями шлака, каждая из которых содержала 66,4 % известняка, 24,4 % окатышей и 11,2 % плавикового шпата. Продолжительность обработки металла жидким шлаком в обоих случаях составляла 10 мин.

В табл. 5 показано изменение химического состава металла до и после его обработки рафинирующим шлаком.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что после обработки расплавленного металла рафинирующим шлаком снижается содержание углерода в 1,27, кремния в 4,82, марганца в 2,23 и серы в 3,98 раза. Содержание фосфора в выплавленном металле практически не изменяется, а незначительное увеличение его массовой доли в металле обусловлено угаром углерода, кремния и марганца.

Таким образом, выполненные исследования позволили обнаружить некоторые особенности поведения фосфора при жидкофазной плавке отвальных электросталеплавильных шлаков. Установлено, что повышенное содержание углерода в шихте, а также совмещение окислительного и восстановительного периодов при жидкофазной плавке не позволяют осуществить дефосфорацию металла. Количество фосфора в металле зависит преимущественно от содержания P₂O₅ в исходной шихте.

1. Трубин К. Г., Ойкс Г. Н. *Металлургия стали*. — М.: Металлургия, 1970. — 621 с.
2. Крамаров А. Д. *Производство стали в электропечах*. — М.: Металлургия, 1969. — 348 с.
3. Ладыжанский Б. Н. *Применение порошкообразных материалов в сталеплавильном производстве*. — М.: Металлургия, 1973. — 306 с.
4. *Механизм восстановительной плавки* / В. Н. Костяков, В. Л. Найдек, Н. И. Тарасевич и др. // *Процессы литья*. — 2005. — № 2. — С. 3–10.
5. Роменец В. А., Вечман Е. Р., Соскир Н. Ф. *Процесс жидкофазного восстановления* // *Изв. вузов. Черн. металлургия*. — 1993. — № 7. — С. 9–19.
6. Строганов А. И., Рысс М. А. *Производство стали и ферросплавов*. — М.: Металлургия, 1979. — 503 с.

Физико-технолог. ин-т металлов и сплавов

НАН Украины, Киев

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона, НАН Украины, Киев

Поступила 10.02.2006

СВАРКА И РЕМОНТ МЕДНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

В ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины разработаны высокоэффективные технологические процессы автоматизированной, механизированной и ручной сварки меди больших (свыше 25 мм) и средних (10...25 мм) толщин для изготовления и ремонта кристаллизаторов печей электрошлакового и вакуумно-дугового переплавов.

В зависимости от свариваемой толщины металла и конструктивных особенностей кристаллизаторов применяются следующие способы сварки:

- ⇒ автоматизированная: под слоем флюса, плазменно-дуговая, плавящимся электродом в среде защитных газов;
- ⇒ механизированная: плавящимся электродом в среде защитных газов;
- ⇒ ручная: неплавящимся электродом в среде защитных газов, покрытыми электродами.

Для обеспечения требуемого качества швов, вакуумной плотности, высоких тепло- и электропроводности созданы специальные сварочные материалы (флюсы, электродные и присадочные проволоки, покрытые электроды и др.). Применение оптимальных режимов и специальных методов выполнения процессов обеспечивает однопроходную сварку меди указанных толщин без предварительного и сопутствующего подогревов (плазменно-дуговая сварка и сварка под флюсом) или с невысоким подогревом (многопроходная сварка в среде защитных газов и сварка покрытыми электродами).

Предлагаемые технологии успешно применяются как при серийном производстве сварных медных кристаллизаторов, так и в случае единичного изготовления и ремонта.

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ,
Украина, 03680, г. Киев, ул. Боженко, 11
Тел.: (044) 287 24 66