

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
АКАДЕМИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МЕТАЛЛУРГИИ

3-6

2015

ОБЩЕГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с марта 1997 года
Выходит 6 раз в год

Учредитель: Отделение материаловедения и металлургии
Академии инженерных наук Украины

Издатели: Отделение материаловедения и металлургии
Академии инженерных наук Украины
Национальная металлургическая академия Украины

Днепропетровск
2015

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

THEORY AND PRACTICE STEEL INDUSTRY

3-6

2015

NATIONWIDE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Published since March 1997
Published 6 times a year

Founder: Department of Materials Science and Metallurgy
Academy of Engineering Sciences of Ukraine
Publishers: Department of Materials Science and Metallurgy
Academy of Engineering Sciences of Ukraine

National Metallurgical Academy Of Ukraine

Dnepropetrovsk
2015

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

Загальнодержавний науково-технічний журнал ISSN 1028-2335 <i>Випуск 3-6 (104-107) 2015р</i>	Засновник: Центр (відділення) матеріалознавства і металургії Академії інженерних наук України	
Свідectво о реєстрації: серія KB № 2260 від 12 листопада 1996 року Постановою президії Вищої атестаційної комісії України від <u>14.04.2010 р.</u> №<u>5/3</u> журнал включено до переліку №<u>1</u> наукових фахових видань України в галузі технічних наук Рекомендовано вченою радою Національної металургійної академії України №<u>4</u> від <u>30.03.2015</u> Формат 60x84¹/₈. Ум.друк.арк. 25,0 Адреса редакції та видавця: Національна металургійна академія України, пр.Гагаріна, 4, м.Дніпропетровськ, 49005 т.(0562) 47-44-61; 0662911534 Тираж 100 прим.	<i>Головний редактор,</i> <i>голова редакційної ради,</i> <i>Зам. головного редактора</i> <i>Відповідальний секретар,</i> д.ф-м.н., проф Ахундов В.М. д.т.н., проф. Бойченко Б.М. акад. НАНУ Гасик М.І. д.т.н., проф. Гладких В.А. д.т.н., проф. Грищенко С.Г. д.т.н., проф. Губинский М.В. д.т.н., проф. Иващенко В.П. д.т.н., проф. Камкіна Л.В. д.т.н. проф. Кадильникова Т.М. д.т.н. проф. Куваєв В.М. д.т.н., проф. Луньов В.В. д.т.н., проф. Мазур В.І. д.т.н., проф. Мамузич І. д.т.н., проф. Пінчук С.Й. д.т.н., проф. Проїдак Ю.С. д.т.н., проф. Тараканов А.К. д.т.н., проф. Хричіков В.Є. д.т.н., проф. Чернятевич А.Г. д.т.н., проф. Шатоха В.І. д.т.н., проф. Шломчак Г.Г. Комп'ютерне верстання О.Г.Безшурунко	
	чл.-кор. НАНУ О.Г. Величко д.т.н., проф. Л.В. Камкіна к.т.н., доцент Ю.О. Діннік	

Передрук лише за дозвілом 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**

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

National scientific journal ISSN 1028-2335 <i>Edition 3-6 (104-107)</i> 2015year	Founder: Center (Branch) Materials and Metallurgy Academy of Engineering Sciences of Ukraine	
Certificate of registration: KB № 2260 november 12 1996 year Resolution of the Presidium of the Higher Attestation Commission of Ukraine <u>14.04.2010 y. #5/3</u> magazine included in the list №<u>1</u> scientific professional editions of Ukraine in technical sciences Recommended Academic Council of the National Metallurgical Academy of Ukraine <u>#4 30.03.2015</u> Format 60x84¹/₈. CPP. 25,0 Editorial address and publisher: National Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina, 4, Dnepropetrovsk 49005 т.(0562) 47-44-61; 0662911534 Copies of 100.	<i>Editor in Chief, Chairman of the Editorial Council,</i> Corresponding Member NASU A. Velichko <i>Deputy Editor in Chief</i> D.Eng.Sc.,prof. L. Kamkina <i>Responsible secretary</i> Ph.D., Associate Professor Yu. Dinnik Dr.Phys.-Math.Sci., prof. Akhundov V Ph.D.,prof. Boychenko B. academician Member NASU Gasik M. D.Eng.Sc.,prof. Gladkikh V. D.Eng.Sc.,prof. Grishchenko S. D.Eng.Sc.,prof. Gubinsky, M. D.Eng.Sc.,prof. Ivashchenko V. D.Eng.Sc.,prof. Kamkina L. D.Eng.Sc., prof. Kadilnikova T. D.Eng.Sc., prof. Kuvaev V. D.Eng.Sc.,prof. Lunev V. D.Eng.Sc.,prof. Mazur V. D.Eng.Sc.,prof. Mamuzich I D.Eng.Sc.,prof. Pinchuk S. D.Eng.Sc.,prof. Proydak Yu. D.Eng.Sc.,prof. Tarakanov A. D.Eng.Sc.,prof. Hrychikov V. D.Eng.Sc.,prof. Chernyatevich A. D.Eng.Sc.,prof. Shatoha V. D.Eng.Sc.,prof. Shlomchak G. Computer typesetting O. Bezshkurenko	

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

УДК 669.046.558:669.782

Р.В. Анкудинов, Л.В. Камкина, Я.В. Мянковская*

Методика теоретического исследования условий фазовых равновесий в системе кремний-кислород-углерод

Приведены результаты расчета и построена диаграмма фазовых равновесий системы кремний-кислород-углерод. Используются данные о парциальных давлениях при диссоциации соединений рассматриваемой системы на атомы.

Наведено результати розрахунку і побудована діаграма фазових рівноваг системи кремній-кисень-вуглець. Використано дані про парціальні тиски при дисоціації сполук розглянутої системи на атоми.

In following below work calculation results are given and phase equilibrium diagram was constructed for system silicon-oxygen-carbon. Data of partial pressure at dissociation of compound of the above systems into atoms were used.

Вступление. Повышенное внимание к производству кремния и его сплавов в последнее время вызвано применением кремния высокой чистоты в качестве источника солнечной энергии. Ежегодный прирост производства фотоэлектрических преобразователей в индустриально развитых странах составил 30%. Солнечные элементы для наземного использования изготавливались в основном из дорогого монокристаллического кремния, в дальнейшем из более дешевого кремния.

Особенность промышленного производства кремнистых сплавов - плавка в электропечах с применением богатого сырья, относительно чистого от примесей. При правильном подборе и подготовке сырых материалов технологический процесс выплавки кремния и сплавов на его основе получается почти безшлаковым. Технически чистый кремний используется для получения многих цветных сплавов (силумины, кремнистые бронзы, кремнистые лигатуры), при производстве водорода, полупроводникового кремния и т.д. Развитие производства кремния и сплавов на его основе может быть достигнуто изучением физико-химических закономерностей углеродотермического восстановления кремнезема. Знание термодинамических характеристик системы кремний-кислород-углерод, механизма взаимодействий их в печи, особенностей кинетики отдельных реакций в рассматриваемой системе, может дать основу для совершенствования технологии производства кремния и его сплавов. Имеющиеся в литературе материалы по вопросам термодинамики, кинетики и механизма углеродотермического восстановления кремнезема разноречивы. Дискуссионным являются макроступи процесса, не говоря уже об элементарных стадиях. Несогласованность выводов исследователей связана со сложным характером взаимодействий в системе кремний-кислород-углерод, которые сопровождаются образованием ряда конденсированных и

газообразных продуктов, с трудностью высокотемпературных экспериментов и различием методик исследования.

Изложение результатов исследования.

Куликов И.С.[1], развивая учение Байкова А.А. о теории термической диссоциации химических соединений с учетом полного состава газовой фазы показал, что обычно используемые для анализа металлургических процессов параметры диссоциации требуют во многих случаях не только количественных, но и принципиальных уточнений в связи с возможностью различных типов диссоциации: конденсатной и газообразной, в которой в продукты процесса переходят вещества только в газообразном виде. Во втором случае концентрации кислорода в равновесной системе могут резко (на несколько порядков величин) превышать обычно рассчитываемые значения для условий конденсатной диссоциации. Условие, необходимое для образования новой конденсированной фазы, определяется правилом фазовых равновесий, равенством химических потенциалов газовой и конденсированных фаз. Это позволяет получать полную информацию о вероятном механизме восстановительных процессов. В соответствии с этим в основу расчета фазовых равновесий в системе Si-O-C были положены имеющиеся в литературе характеристики элементарных реакций диссоциации соединений на молекулы и атомы и сведения об упругостях насыщенных паров конденсированных фаз. Образование конденсированного монооксида кремния системы $\text{SiO}_{2(k)} - \text{Si}_{(k)}$ близки друг к другу; поэтому надежность определения условий превращения $\text{SiO}_{2(k)} + \text{Si}_{(k)} = 2 \text{SiO}_{(k)}$ невелика. Возможно, что в температурной области углеродотермического восстановления кремния, если она не слишком удалена от температуры реакции образования $\text{SiO}_{(k)}$, термодинамические движущие силы недостаточны для преодоления кинетического барьера этого превращения и реализовывать его

*Анкудинов Руслан Валентинович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н., Камкина Людмила Владимировна, декан Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор, Мянковская Яна Валериевна, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н. Рецензент, Гасик Михаил Иванович, зав.каф.Национальной металлургической академии Украины, академик НАНУ, д.т.н., профессор.

в относительно короткие сроки всего восстановительного процесса, нереально.

В трехкомпонентной системе Si – O – C, согласно правилу фаз, в равновесии могут сосуществовать максимум пять фаз: четыре конденсированных (SiO_2 , Si, SiC и C) и газовая. Пятая точка невариантна, при сосуществовании трех конденсированных фаз с газовой системой моновариантна, что позволяет определить равновесные параметры: температуру и парциальные давления составляющих газовой фазы. При заданном значении $P_{\text{общ}}$ возможны четверные точки сосуществования с газовой фазой следующих трех конденсированных фаз:

- SiO_2 , SiC, C;
- SiO_2 , SiC, Si;
- SiO_2 , Si, C.

Расчетные данные взяты из справочника [2]. Данные для промежуточных температур получены методом линейной интерполяции. Ниже показан пример определения равновесных параметров сосуществования с газовой фазой трех конденсированных фаз SiO_2 , SiC и C. Наличие конденсированных фаз в системе обеспечивает давление насыщенных паров $P_{\text{SiO}_2}^0$, P_{SiC}^0 , P_{C}^0 , значения которых известны для различных температур. Кроме того, известны значения констант дисоциации соединений на атомы:

$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{CO}}}; \quad K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{CO}_2}};$$

$$K_{\text{SiO}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{SiO}}}; \quad K_{\text{SiO}_2} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}^2}{P_{\text{SiO}_2}^0};$$

$$K_{\text{SiC}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{C}}^0}{P_{\text{SiC}}^0}; \quad K_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}};$$

Этих данных достаточно для определения парциальных давлений составляющих равновесной газовой фазы и общего давления:

$$P_{\text{Si}} = \frac{K_{\text{SiC}} \cdot P_{\text{SiO}}^0}{P_{\text{C}}^0}; \quad P_{\text{O}}^2 = \frac{K_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{SiO}_2}^0}{P_{\text{Si}}^0};$$

$$P_{\text{SiO}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{K_{\text{SiO}}}; \quad P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{K_{\text{CO}}};$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}^2}{K_{\text{CO}_2}}; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2}{K_{\text{O}_2}};$$

$$P_{\text{общ}} = \Sigma P_i \approx P_{\text{CO}} + P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}_2}$$

Давления остальных составляющих газовой фазы ниже на несколько порядков величин и ими можно пренебречь. Результаты расчетов использованы при построении линии 4 рис. 1. Точки, расположенные на линии 4, одновременно

характеризуют условия сосуществования конденсированных фаз SiC и C с газовой фазой

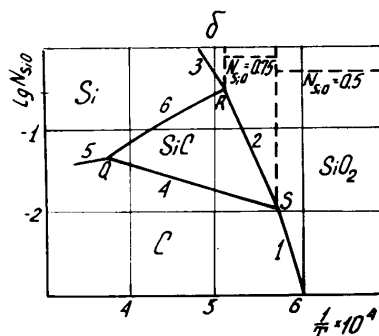
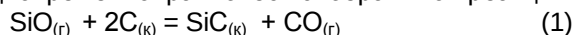
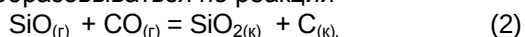


Рисунок 1 - Частная диаграмма фазовых равновесий в системе Si-O-C (давление 1атм)

при произвольном давлении. Линия 4, являясь геометрическим местом точек сосуществования фаз $\text{SiC}_{(к)}$, $\text{C}_{(к)}$ с газовой, соответствует одновременно равновесию обратимой реакции:



Реакция идет без изменения объема, поэтому константа равновесия может быть выражена как в парциальных давлениях, так и в мольных долях газов. Однако это справедливо лишь в пределах действия законов идеальных газов, вследствие чего все расчеты равновесия с участием газов для области высоких давлений позволяют оценить состояния равновесий только ориентировочно. Если в системе отсутствует $\text{SiO}_{2(к)}$ (равновесие реакции 1 изолированной от других реакций), то система приобретает еще одну степень свободы, становясь бивариантной. Этот случай реализуется, когда при заданной температуре общее давление ниже величины, необходимой для существования трех конденсированных фаз $\text{SiO}_{2(к)}$, $\text{SiC}_{(к)}$, $\text{C}_{(к)}$ с газовой. При более высоких $P_{\text{общ}}$ кремнезема будет образовываться по реакции



с падением давления и обогащением газовой фазы окисью углерода, что, в свою очередь, требует условия $N_{\text{CO}} > N_{\text{SiO}}$. Это условие должно выполняться, если источником образования газа в системе являются конденсированные фазы. Расчет остальных равновесных фазовых комплексов системы Si-O-C, необходимых для построения диаграммы фазовых равновесий (рис.1), выполнен аналогичным способом.

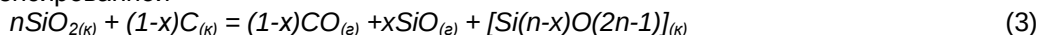
Особенности равновесий, характеризуемых изобарой 1 показаны на рис. 1. Непосредственно из шихты SiO_2 -C газовая фаза состава, диктуемого линиями равновесия 1, не может быть получена ни при каких пропорциях между оксидом SiO_2 и углеродом. Как следует из балансов кремния и кислорода, для этого необходимо иметь в исходной системе соотношение между количеством атомов

кислорода и кремния больше чем $\frac{n_O}{n_{Si}} = 2$, и

кислород дополнительно не вносится в систему извне, например в виде CO. Образование газовой фазы, характеризуемой точками на изобарах 1,

для которых $\frac{n_O}{n_{Si}} \leq 2$, осуществимо лишь при

возникновении конденсированной



Однако уравнение первичного взаимодействия кремнезема с углеродом должно быть уточнено для согласования его с правилом фаз, выполнение которого при равновесии согласовывается с диаграммой состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{SiO}$. При сосуществовании двух конденсированных фаз SiO_2 и C с газовой CO и SiO система бивариантна. Следовательно, состав газа является функцией температуры и давления. Это даст множество изобар 1 на диаграмме состояния системы. Формально расчет равновесных составов газа приводит к двойственным значениям N_{CO} и N_{SiO} вследствие обратимости произведения $N_{\text{SiO}}(1-N_{\text{SiO}})$ в пределах от 0 до 1. Для шихт $\text{SiO}_2 - \text{C}$ в изолированной системе, когда значения n_0 : $n_{\text{Si}} = 2$, значения N_{SiO} не может быть больше 0,5. Этот предельный состав газа показан на рис. 2 точкой Q, лежащей в поле устойчивости $\text{Si}(k)$ и за пределами устойчивости углерода. Для стабильных состояний изобары 1 обрываются в точках пересечения их с линией 4. Диаграмма состояния системы $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ представляет интерес как основание для суждений о путях углеродотермического восстановления кремния из SiO_2 . Поэтому и возникает вопрос о том, реализуемы ли равновесные системы, как первого этапа восстановления Si из SiO_2 углеродом.

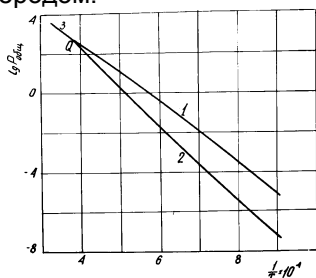
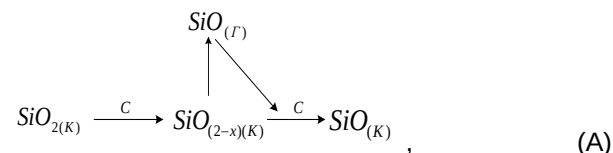


Рисунок 2 - Влияние температуры на равновесное давление газовой фазы при сосуществовании трех конденсированных фаз 1- SiO_2 , SiC, C; 2 - SiO_2 , SiC, Si; 3- SiO_2 , Si, C

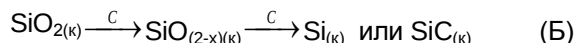
кремнекислородной фазы с соотношением $\frac{n_O}{n_{Si}} \leq 2$, т.е. при превращении SiO_2 в SiO или в

раствор ($\text{SiO}_2 - \text{SiO}$). Формально это может быть описано уравнением материального баланса процесса коллективной отдачи кислорода зернами (кристаллами) кремнезема:

Из рассматриваемой диаграммы состояния следует, что равновесие 1 реализуемо только при введении извне CO с заданным давлением. Тогда газовая фаза будет обогащаться моноокисью кремния до достижения равновесного значения произведения $P_{\text{CO}} P_{\text{SiO}}$. Весь ход процесса может быть описан схемой:



где $\text{SiO}_{(r)}$ является продуктом, производным от $\text{SiO}_{(2-x)(r)}$ в отличие от схемы Б, вытекающей из расчетных диаграмм состояния $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$:



Выводы. Согласно имеющимся данным в твердом состоянии SiO_2 может терять малые количества кислорода, вследствие чего в растворе $\text{SiO}_2 - \text{SiO}$ активность SiO_2 практически не отличается от единицы. Тогда, для константы равновесия реакции (3) получим:

$$K_p = P_{\text{CO}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{SiO}}$$

Множитель, учитывающий соотношение между P_{SiO} и a_{SiO} входит в величину константы равновесия, но может быть раскрыт и в виде P_{SiO} . Выражение константы говорит о бивариантности системы. Изложенная интерпретация равновесий взаимодействия SiO_2 с углеродом удовлетворяет особенностям стабильных участков изобары 1 при допущении разупорядочивания кристаллической решетки SiO_2 с малой потерей кислорода. С использованием предложенного подхода к расчету фазовых равновесий могут быть рассчитаны условия существования конденсированных и газообразных фаз в других системах, характерных для производства металлов и сплавов.

Библиографический список

- Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия. 1969. - 574 с.
- Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. АН СССР. М.- 1962.

Статья поступила 02 декабря 2014 года

УДК 669.053.2:669.74

Я.В.Мяновская, Ю.С.Пройдак, М.Карбовничек, О.С.Розенберг*,
О построении статической модели процесса получения
углеродистого ферромарганца

Представлена методика построения статической модели процесса получения углеродистого ферромарганца, позволяющая получить информацию о поведении элементов в условиях восстановительной плавки и рассчитать величины улета экологически вредных веществ в газовую фазу, в том числе фосфора. Полученные расчетные значения адекватны реально наблюдаемым в условиях металлургического производства.

Представлена методика будівництва статичної моделі процесу отримання вуглецевого феромарганцю, яка дозволяє отримати інформацію про поведінку елементів в умовах відновлення плавки та розрахувати величину ульоту екологічно шкідливих речовин в газову фазу, в тому числі фосфору. Отримані розрахункові значення адекватні реально спостережним в умовах металургійного виробництва.

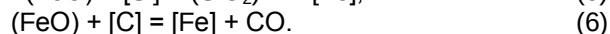
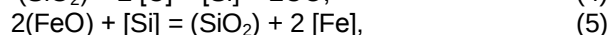
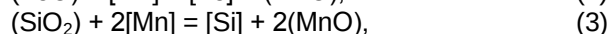
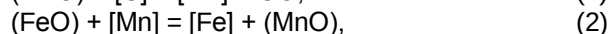
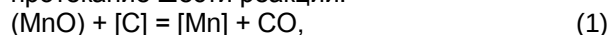
In this article methods of static model construction for carbon ferromanganese production are presented. With the help of this model it's possible to get information about elements behavior under conditions of reduction smelting and to calculate values of ecologically harmful matters volatilization into gas phase including phosphorus. Values received in result of calculations are adequate with really observed ones in conditions of metallurgical process.

Вступление. Марганец является основным легирующим элементом, используемым в производстве сталей различного состава. Особое значение марганец приобрел как легирующий элемент, существенно повышающий ряд эксплуатационных характеристик сталей и сплавов (добавки 15-25% марганца в высоколегированную сталь резко улучшают прочность, параллельно уменьшая вес и расход сплава [1]). По объему выплавки ферромарганец занимает первое место [2]. Содержание марганца в сталях различных марок варьируется. Низкоуглеродистые стали содержат 0,15-0,8% Mn, нержавеющие стали - около 1%. Важнейшим условием эффективности производства является максимальное извлечение в сплав ведущего элемента. В частности, восстановление марганца является основной целью при выплавке ферромарганца, так как почти на 80% сплав состоит из марганца. Переход остальных элементов в сплав не связан с какими-либо трудностями, в связи с чем предъявляются особые требования к содержанию вредных примесей в исходной шихте, особенно фосфора. Реакции восстановления марганца, протекающие в электропечи, носят сложный характер, зависят от многих факторов, оценить и учесть влияние которых непосредственным контролем на ход процесса не представляется возможным.

Постановка проблемы. Процесс получения высокоуглеродистого ферромарганца относится к непрерывному стационарному процессу, который находится в неравновесном состоянии. Термодинамический анализ восстановительных процессов при выплавке марганцевых ферросплавов углеродотермическим способом основывается на использовании констант

равновесия и имеет погрешности по сравнению с реально наблюдаемыми характеристиками плавки. Такой подход не дает ответа на вопрос о глубине развития процесса и об оптимальных условиях его реализации. Точное его описание и анализ необходимо производить на основе данных о величинах степени неравновесности реакций, определяющих распределение элементов между шлаком и металлом. В силу сложности характера взаимодействий компонентов в ферросплавной печи и невозможности точно определить начальные условия для стационарного неравновесного процесса, каким является непрерывный процесс выплавки этого сплава, достоверную информацию о ходе процесса получают на основе анализа состава металла и шлака в ванне печи.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований. Взаимодействие между металлом и шлаком в ванне ферросплавной печи определяет развитие ряда реакций, формирующих металл заданного состава. При непрерывной углеродотермической плавке марганцевых ферросплавов при постоянной температуре определенному стандартному составу металла соответствует определенный состав шлака. На границе раздела металл - шлак в системе Mn - Fe - Si - O - C возможно протекание шести реакций:



Состояние системы определяется тремя любыми из указанных реакций, а остальные являются производными. Значения ΔG^0 для приведенных

*Мяновская Яна Валериевна, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,

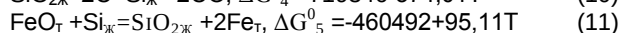
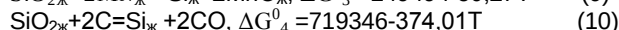
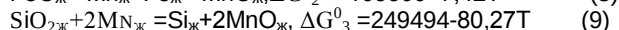
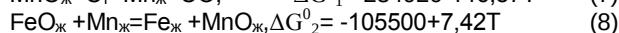
Пройдак Юрий Сергеевич, проректор по научной работе Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор,

Карбовничек Мирослав, проректор AGH, г. Краков, Польша,

Розенберг Олеся Сергеевна, студентка . Национальной металлургической академии Украины

Рецензент, Гасик Михаил Иванович, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, академик НАНУ, д.т.н., профессор.

выше реакций были получены путём алгебраического суммирования выражений ΔG^0 для реакций и фазовых превращений:



На распределение элементов между шлаком и металлом и их улётом в газовую фазу существенное влияние оказывают как конструкция плавильных печей, так и технологический режим выплавки. Наиболее управляемы технологические факторы - химический состав используемого марганцевого сырья, соотношение основных компонентов в шихте, физико-химические свойства сырья и расплава, основность. Как показал анализ массивов данных при выплавке углеродистого ферромарганца непрерывным процессом функция $\exp \Delta G/RT$ в первую очередь связана с содержанием ведущего элемента в металле - Mn. Расчёт степени отклонения реакций от равновесия и последующая статистическая обработка данных показала тесную функциональную зависимость величины степени отклонения реакций от равновесия с содержанием марганца в ферромарганце $\exp(\Delta G_r/RT) = f(X_{\text{Mn}})$ ($r = 0,58-0,76$). Для определения реальных коэффициентов распределения элементов между металлом и шлаком в ванне ферросплавной печи по массиву производственных данных проанализированы отклонения от равновесия реакций (1-3), (5). В результате расчётов было получено, что коэффициент распределения марганца находится в пределах 0,2-0,7, коэффициент распределения кремния - 5-20. Такое значение соотношений коэффициентов распределения марганца и кремния может быть связано с сильной зависимостью коэффициентов активности MnO и SiO₂ в шлаке от величины основности шлака. Как известно, для различных типов плавок углеродистого ферромарганца эта величина колеблется в довольно широких пределах. Значение коэффициента распределения железа находится в пределах 0,03-0,06. Полученные выражения реальных коэффициентов распределения элементов, учитывающих неравновесность соответствующих реакций, использованы при составлении статической модели процесса. При рассмотрении рудно-термической электропечи, как многовариантной системы, результаты процессов восстановления обычно связывают с выходными контролируемыми параметрами.

Об эффективности использования Mn, например, можно судить как по извлечению элемента в металл, так и по количеству Mn, теряемого с отвальным шлаком. Указанные параметры связаны с технологическими переменными. Как было показано выше, во всех возможных вариантах расчета число неизвестных на два больше числа уравнений. В связи с этим необходимо задаться двумя величинами.

В первом варианте расчета в качестве таких величин приняты содержание Mn в сплаве и основность шлака, а в качестве основной схемы построения расчета - общепринятая постановка задачи, в которой система, описывающая процессы, имеет входы и выходы. Для поставленной задачи неизвестными на входе являются: расход компонентов марганцевой шихты, расход компонентов железной шихты, расход флюсов, расход коксика, расход электроэнергии. Компонентами марганцевой шихты приняты: агломерат 1-го сорта, агломерат 2-го сорта, марганцево-рудный концентрат и малофосфористый шлак. Соотношения компонентов выбираются лицами, определяющими технологию процесса. В зависимости от наличия соответствующих компонентов на заводе и требований к составу металла может быть выбрано любое сочетание компонентов. В качестве компонентов железной шихты приняты окатыши и (или) железная стружка. Расходы технологических (кожухи электродов, электродная масса) и оборотных (металлоконцентрат, шлаковые отходы) материалов задаются исходя из наличия и принятых норм их расходования. Составы всех задаваемых материалов считаются известными. Неизвестными на выходе являются: масса и состав металла (Si, Fe, C, P, S), масса и состав шлака (MnO, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, P₂O₅, SiO₂, S, прочие), масса и состав газов, включая улет (испарение) элементов (CO, CO₂, H₂O, H₂, S, Mn, SiO_г, P_г, летучие). В расчете определяются и величины, не являющиеся выходными, но обязательные для расчета. Это фактические коэффициенты распределения элементов между шлаком и металлом $L_{\text{Mn}}, L_{\text{Si}}, L_{\text{Fe}}, L_{\text{P}}, L_{\text{S}}$.

Вывод. Представленная методика построения статической модели процесса получения углеродистого ферромарганца позволяет получить информацию о поведении элементов в условиях восстановительной плавки и рассчитать величины улета экологически вредных веществ в газовую фазу, в том числе фосфора. Полученные расчетные значения адекватны реально наблюдаемому в металлургическом производстве.

Библиографический список

1. Statistics of world steel production, World Steel Association (www.worldsteel.org)
2. International Manganese Institute annual review 2011 (www.manganese.org).

Статья поступила 09 декабря 2014 года

О.Г.Безшкуренко, Ю.М.Грищенко, В.Ю.Камкін*

Термодинамічний аналіз процесів розкислення високовуглецевої електросталі

Проаналізовані сучасні процеси модифікування сталі. Показано, що при розкисненні сталі алюмокальцієм склад продуктів розкислення визначається діаграмою станів $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, аналіз якої показує можливість утворення наступних неметалічних фаз: моно-, бі- і гексаалюмінатів кальцію, оксидів кальцію і алюмінію, герциніта, оксидного розплаву (FeO , CaO , Al_2O_3), а також газоподібного кальцію. Головним є утворення в рідкій сталі легкоплавких з високою рідко плинністю продуктів реакцій розкислення для забезпечення асиміляції їх шлаком.

Проанализированы современные процессы модификации стали. Показано, что при раскислении стали алюмокальцием состав продуктов раскисления определяется диаграммой $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, анализ которой показывает возможность создания следующих неметаллических фаз: моно-, би- и гексаалюминатов кальция, оксидов кальция и алюминия, герцинита, оксидного расплава (FeO , CaO , Al_2O_3), а также газоподобного кальция. Главным является создание в редкой стали легкоплавких с высокой редко текучестью продуктов реакций раскисления для обеспечения ассимиляции их шлаком.

We analyzed the current modification process began. It is shown that the composition of the steel deoxidation aluminocalcium deoxidation products is determined by the diagram $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, the analysis of which shows the possibility of the creation of the following non-metallic phases: a mono-, bi- i hexaaluminate calcium oxide and aluminum, hercynite, melt oxide (FeO , CaO , Al_2O_3), as well as gas-like calcium. The main one is the creation of a rare low-melting steel with high fluidity rarely reacts deoxidation products for the assimilation of the slag.

Вступ. Якісні властивості сталі повинні відповідати заданому рівню міцності і пластичності, у тому числі в'язкості в широкому інтервалі температур. Значною мірою вони визначаються вмістом газів (кисень, азот, водень), а також кількістю, морфологією і розподілом неметалічних включень (оксиди, сульфід, окисульфід, силікати і нітриди) в сталі. Зниження вмісту газів в сталі забезпечує зменшення вмісту та розміру неметалічних включень, які можуть грати роль концентраторів напружень в структурі металу і бути причиною втомного руйнування сталі.

Порівняння величин рівноважного вмісту кисню при марочному вмісті вуглецю і кремнію показує, що сильнішим розкислювачем є вуглець. Вплив марганцю і кремнію як слабкіших (в даному випадку) розкислювачів на розкислювальну здатність вуглецю можна врахувати через параметри взаємодії, значення яких приведені в літературі [1-2]. З урахуванням цього рівноважний вміст кисню в металі перед вакуумуванням складе: максимум 31,4 ppm (при вмісті, %: вуглецю 0,55, кремнію 0,25, марганцю 0,56); мінімум 27,0 ppm (при вмісті, %: вуглецю 0,61, кремнію 0,42, марганцю 0,85). Порівняння отриманих розрахункових значень вмісту кисню з результатами прямого визначення окисленості датчиками CELOX, показує їх хороший збіг (мінімум 28 ppm максимум 43 ppm) при температурі 1610-1630°C. При розрахунку присадки алюмінію для одностадійного розкислювання після вакуумування взято до уваги

вміст кисню в металі, визначений датчиками CELOX (після вакуумування) за рахунок саморозкислення металу вуглецем під час вакуумування (залишковий тиск 130 Па), яке складає 14-20 ppm. Отримані результати узгоджуються з даними [3], згідно яких при вмісті вуглецю в сталі більше 0,2% концентрація розчиненого в металі кисню в сталі після вакуумування складає 20 - 40 ppm.

Для оптимізації технології фінішного розкислювання високовуглецевої сталі потрібна інформація про вміст активного кисню в металі перед введенням алюмінію і силікокальцію. Важливо визначити витрату алюмінію, який потрібний для глибокого розкислювання металу, щоб запобігти взаємодії кремнію силікокальцію з киснем з утворенням первинних силікатних включень.

Технологія ефективного розкислення сталі пов'язана не тільки зі зниженням газонасиченості, але й можливістю контролю неметалевих включень та змінення їх морфології в напрямку зменшення впливу на механічні властивості електросталі. Такі дані одержують при проведенні теоретичного аналізу реакцій розкислення сталі елементами-розкислювачами.

Викладення основного матеріалу досліджень. Для визначення вмісту активного кисню в високовуглецевій сталі перед вакуумуванням виконані термодинамічні розрахунки з використанням літературних даних [1-2]. Результати розрахунків рівноважного вмісту кисню в металі приведені на рис. 1.

*Безшкуренко Олексій Георгієвич, асистент Національної металургійної академії України,

Грищенко Юрій Миколайович, пров.інж. Національної металургійної академії України,

Камкін Володимир Юрійович, студент Національної металургійної академії України.

Рецензент, Гасик Михайло Іванович, зав.каф. Національної металургійної академії України, академік НАНУ, д.т.н., професор.

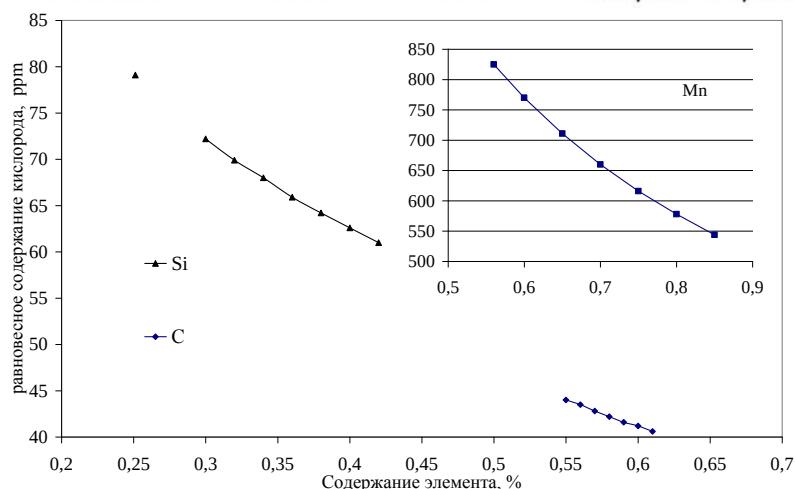


Рисунок 1 - Рівноважний вміст кисню в металі залежно від вмісту вуглецю і кремнію (в межах марочного для високовуглецевої сталі)

Для визначення рівноважного вмісту активного кисню використані залежності:

- при різному вмісті алюмінію

$$\lg[O]_T = 2/3 \lg K_T - 2/3 \lg[Al] + 1.17[Al], \quad (1)$$

$$\text{де } \lg K_T = -\frac{63790}{T} + 20.58,$$

- при різному вмісті кремнію

$$\lg[O]_T = 1/2 \lg K_T + 1/2 \lg a_{SiO_2} - 1/2 \lg[Si] + 0.037[Si], \quad (2)$$

$$\text{де } \lg K_T = -\frac{30477}{T} + 11.469.$$

При використанні силікокальцію для модифікування сталі кремній, що входить до складу силікокальцію, може чинити розкислюючу дію за умови утворення окисної фази (силікатів кальцію), в якій активність SiO_2 буде менше одиниці. При зменшенні активності кремнезему дія кремнію у складі силікокальцію збільшується.

Згідно з літературними даними [1-2] мінімальна активність SiO_2 дорівнює 0,024 в двокальцієвому силікаті. Тому розрахунки виконані для утворення $2CaO \cdot SiO_2$. Результати розрахунку рівноважного вмісту кисню при різному вмісті елементів розкислювачів і температурах приведені в таблиці 1 (продуктами

розкислювання прийняті Al_2O_3 , SiO_2 і $2CaO \cdot SiO_2$). Як показують результати розрахунків, в діапазоні концентрацій, що відповідає марочному складу сталі, найбільшу розкислювальну здатність має алюміній. Проте, при утворенні двокальцієвого силікату кремній силікокальцію здатний чинити розкислювальну дію, утворюючи силікатні неметалічні включення. Щоб уникнути утворення силікатів кальцію необхідно мати вміст активного кисню нижче 2,5 ppm, що забезпечується залишковим вмістом розчиненого алюмінію в сталі 0,025-0,027% (визначається датчиком CELOX).

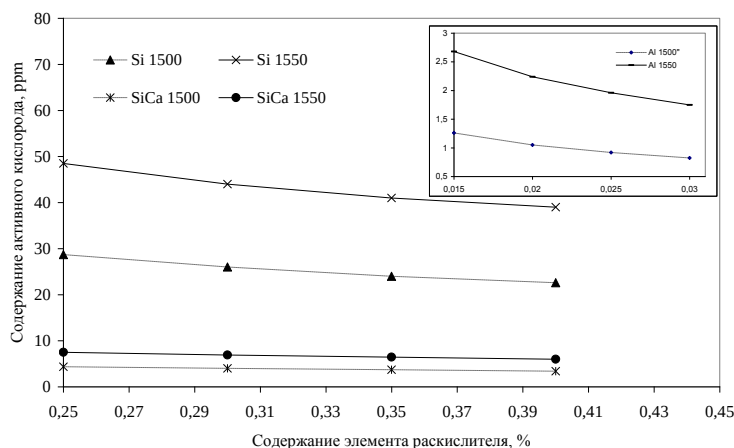


Рисунок 2 - Рівноважний вміст кисню при різних концентраціях розкислювачів і температурах

Таблиця 1 - Рівноважний вміст кисню при розкислюванні алюмінієм і кремнієм

Елемент розкислювач	Продукт розкислювання	Концентрація розкислювача, %	Активність кисню, ppm при температурі (°C)		
			1500	1550	1600
Алюміній	Al ₂ O ₃	0,015	1,26	2,68	6,1
		0,020	1,05	2,24	5,2
		0,025	0,92	1,96	4,6
		0,030	0,825	1,75	4,1
Кремній	SiO ₂	0,25	28,7	48,5	81,0
		0,30	26,0	44,0	74,5
		0,35	24,0	41,0	69,0
		0,40	22,6	39,0	65,0
Силікокальцій	2CaO·SiO ₂	0,25	4,35	7,5	12,6
		0,30	4,0	6,9	11,5
		0,35	3,7	6,45	10,7
		0,40	3,4	6,0	10,0

Висока хімічна активність чистого кальцію і висока пружність його парів при температурі сталеваріння призводять до необхідності використовувати в металургійній технології сплави з кальцієм. Найбільш широко використовують силікокальцій різних марок, сплави з алюмінієм, магнієм. Сучасними процесами модифікування сталі є продування металу в ковші порошкоподібною формою кальція, або його сплавів на великій глибині зануреними фурмами; вистрілювання контейнера з кальцієм в ківш; введення в метал з високою швидкістю дроту з завальцованими сплавами з кальцієм. Як зазначалось в [4], ефективність кальцієвих сплавів підвищується при використанні їх сумісно з алюмінієм. В цьому випадку

зменшується негативний вплив сульфідних включень та не проявляються характерні для глинозема скупчення часток оксисульфідних включень.

Висновок. При розкисленні сталі алюмокальцієм склад продуктів розкислення визначається діаграмою стану FeO-CaO-Al₂O₃. Аналіз даної діаграми показує можливість утворення наступних неметалічних фаз: моно-, бі- і гексаалюмінатів кальцію, оксидів кальцію і алюмінію, герцініта, оксидного розплаву (FeO, CaO, Al₂O₃), а також газоподібного кальцію. Головним є утворення в рідкій сталі легкоплавких з високою рідкоплинністю продуктів реакцій розкислення для забезпечення асимиляції їх шлаком.

Бібліографічний список

1. Кньюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали.-М.:Металлургия, 1973.-312с.
2. Куликов И.С. Раскисление металлов.-М.:Металлургия, 1975.-504 с.
3. Зборщик А.М. Физико-химические процессы внеагрегатного рафинирования металла. Донецк: ДонНТУ, 2001.-154 с.
4. Мчедлишвили В.А. Термодинамика и кинетика раскисления стали. М., Металлургия, 1978. – С.288.

Стаття надійшла 12 січня 2015 року

УДК 669.15:669.162.1

А.Н. Панченко, Н.В. Сусло*

К вопросу об улучшении эксплуатационных свойств стали 30X14Г8Ю2Л

Доказано, что определение количества азота, подаваемого в расплав с целью обеспечения аустенитной структуры должно производиться с помощью параметров Вагнера или уравнения Чипмана-Корригана, что дает идентичные результаты.

Доказано, що визначення кількості азоту, що додається в розплав з метою забезпечення аустенітної структури повинно учинятись за допомогою параметрів Вагнера або рівняння Чипмана-Корригана, що дає ідентичні результати.

It is proved that the determination of the amount of nitrogen to be supplied into the melt with the aim to provide the austenitic structure should be done with the help of Wagner's parameters or the equation of Chipman-Korrigan giving the identical results.

Вступление. В существующей инженерной практике замена в сталях дорогостоящего никеля другими аустенитообразующими элементами, в частности марганцем и азотом, является перспективным направлением создания экономнолегированных сталей, работающих в условиях высоких циклически изменяющихся температур и подверженных механическому износу. Однако, выбор содержания азота чаще всего базируется на получении стабильной аустенитной структуры и при этом не учитывается, что азот в легированных сталях имеет ограниченную растворимость, зависящую от парциального давления, температуры и химического состава стали.

Изложение основного материала статьи. Растворимость азота в жидком железе подчиняется закону Сиверта [1]:

$$[\%N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}, \quad (1)$$

где $[\%N]$ – содержание азота, растворенного в железе; K_N – константа равновесия реакции растворения азота в железе; P_{N_2} – парциальное давление азота в газовой фазе. Из формулы (1) константа равновесия K_N равна:

$$K_N = \frac{[\%N]}{P_{N_2}^{1/2}}, \quad (2)$$

При температуре 1600°C и $P_{N_2} = 1$ атм., растворимость азота в железе равна 0,045% масс. Уравнение изменения энергии Гиббса реакции равновесия азота в железе $N_2 = \frac{1}{2}[N]_{Fe}$ имеет следующий вид [2]:

$$\Delta G_T^0 = -4,575 \lg K_N = 3594,8 + 23,86T \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (3)$$

Растворимость азота в жидком железе зависит от аллотропичных форм. Согласно данным [1], растворимость азота в γ -Fe с повышением температуры снижается. Минимальная растворимость азота наблюдается в α -Fe и δ -Fe. При температуре плавления железа, растворимость азота существенно увеличивается. Легирующие элементы оказывают различное влияние на растворимость азота в жидком железе [1]. Металлы, образующие растворы замещения, повышают растворимость азота в железе, и, таким образом, понижают его активность, а металлоиды (C, P, Si, O, S), которые образуют растворы внедрения, наоборот, понижают растворимость азота. Известно, что активность азота в жидком металле (a_N) (многокомпонентных металлических расплавах) зависит от его концентрации и коэффициента активности:

$$a_N = f_N [\%N] \quad (4)$$

Тогда, константа равновесия растворимости азота в многокомпонентном расплаве может быть вычислена по уравнению [1]:

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1,25 - \lg f_N, \quad (5)$$

$$\text{где } \lg f_N = \sum e_N^{x_i} [\%x_i];$$

$e_N^{x_i}$ – параметр взаимодействия азота в сложнотлегированных расплавах (параметр Вагнера).

Установлено [3], что активности азота в расплавах чистого железа и высоколегированной стали принятого химического состава, находятся

*Панченко Анна Николаевна, доцент Криворожского металлургического института ГВУЗ «Криворожский национальный университет»,
Суло Наталья Валерьевна, доцент Криворожского металлургического института ГВУЗ «Криворожский национальный университет».
Рецензент, Чернятевич Анатолий Григорьевич, зав.отделом Института черной металлургии НАН Украины, д.т.н., профессор.

в равновесии с газовой фазой при давлении азота $P_{N_2} = 1$ атм. и при определенной температуре (например, 1873 К) будут равны:

$$f_{N[Fe]} = f_{N[Fe]}^{ст} \quad (6)$$

При этом, стандартным состоянием является равновесный 1%-ный раствор азота в железе, т.е. $f_{N(Fe)} = 1$. Тогда

$$\lg[N]_{ст} = \lg[N]_{Fe} - \lg f_{N(ст)}, \quad (7)$$

$$\lg f_{N(ст)} = \sum_j e_N^j [j] + \sum r_N^j [j]^2, \quad (8)$$

Параметры Взаимодействия	e_N^{Cr}	e_N^{Ni}	e_N^{Mn}	e_N^{Si}	e_N^{Al}	e_N^{Ti}	e_N^P	e_N^S
Первого порядка, e_N^j	-0,047	0,0063	-0,02	0,048	-0,028	-0,52	0,045	0,017
Второго порядка, r_N^j	0,00032	0,00007	-	-	-	-	-	-

По данным [3], $\lg[N]_{(X18H9)} = -0,648$, $a[N]_{(X18H9)} = 0,225\%$. Сталь X18H9, наряду с другими высоколегированными хромоникелевыми сталями нашла широкое применение для изготовления колосников обжиговых и агломерационных машин для высокотемпературной обработки железосодержащего сырья. Поскольку колосники являются сменным оборудованием, их стоимость влияет на себестоимость обрабатываемых материалов и, следовательно, замена дорогостоящих сталей, содержащих никель безникелевыми, приведет к снижению себестоимости железорудных окатышей и агломерата.

$$\lg[N]_{ст} = \lg 0,45 - e_N^{Cr} [Cr] - e_N^{Mn} [Mn] - e_N^{Si} [Si] - e_N^{Al} [Al] - e_N^{Ti} [Ti]$$

$$\lg[N]_{30X14Г8Ю2Л} = -1,3468 + 0,047 \cdot 14 + 0,028 \cdot 0,048 \cdot 1,2 + 0,028 \cdot 2 + 0,52 \cdot 0,2 = -0,4264 \quad (9)$$

$$\lg[N]_{30X14Г8Ю2Л} = -0,4264; a[N]_{30X14Г8Ю2Л} = 0,37\%$$

Таким образом, сравнительное исследование растворимости азота в хромоникелевой и хромомарганцевой стали с использованием параметров взаимодействия Вагнера показало, что растворимость азота в хромомарганцевой стали выше, чем в хромоникелевой. В стали 30X14Г8Ю2Л на 4% меньше более сильного нитридообразующего элемента хрома, по сравнению со сталью X18H9. Вместе с тем, в хромомарганцевой стали больше сумма элементов, повышающих растворимость азота в сопоставимых условиях со сталью X18H9.

Наряду с определением растворимости азота в высоколегированных сталях по методу Вагнера с использованием параметров взаимодействия элементов [3], представляет теоретический и практический интерес количественная оценка

$$h_N^j = 62760 e_{N(1873^\circ)}^j \quad (10)$$

Продифференцировав уравнение избыточной парциальной мольной свободной энергии Гиббса

$$\Delta G_N^{изб} = RT \ln f_N = \Delta H_N - T \Delta S_N^{изб} \quad (11)$$

по концентрации соответствующего содержания в стали элемента [j], авторы [3] получили уравнение для определения параметра свободной энергии

$$q_N^j = h_N^j - TS_N^j \quad (12)$$

Растворимость азота в расплавах определяется с помощью параметров взаимодействия Вагнера и по уравнению Чипмана-Корригана. Эти методики были проверены в [3] на примере растворимости азота в хромоникелевой стали, содержащей 18% хрома и 9% никеля. В расчетах приняты следующие численные значения параметров взаимодействия первого и второго порядка [3]:

В патенте [4] предложено для колосников конвейерных машин взамен хромоникелевых применять хромомарганцеалюминиевую сталь 30X14Г8Ю2Л, микролегированную титаном и азотом в количестве 0,03-0,1% и 0,15-0,2% соответственно, однако, при разработке авторами [4] состава стали открытым остался вопрос определения растворимости необходимого количества азота в разработанной стали.

Определение растворимости азота в стали 30X14Г8Ю2Л микролегированной титаном и азотом проводили с помощью параметров взаимодействия Вагнера:

растворимости азота в экономнолегированной хромомарганцевой стали 30X14Г8Ю2Л, микролегированной титаном и азотом с применением известного уравнения Чипмана-Корригана [3, 5]. Практический интерес к методу [5] подтверждается и тем, что при анализе множества экспериментальных данных различных авторов, касающихся поведения и определения азота в расплавах железа в присутствии ряда легирующих элементов (j), эмпирически установлено, что энтальпийный параметр взаимодействия элементов (h_N^j) линейно зависит от параметра взаимодействия элементов по Вагнеру первого порядка (e_N^j):

После соответствующего преобразования [3] получено уравнение для определения энтропийного параметра

$$2,3RT \cdot 1873 e_{N(1873)}^j = 62760 e_{N(1873)}^j - 1873 S_{N(1873)}^j \quad (13)$$

Энтропийный параметр

$$S_{N(1873)}^j = \left(\frac{62760}{1873} - 2,3 \cdot 8,314 \right) e_{N(1873)}^j = 14,36 e_{N(1873)}^j \quad (14)$$

Переходя от температуры $T=1873$ К к температуре T , параметр свободной энергии может быть определен по уравнению [3]:

$$2,3RT e_{N(T)}^j = 62760 e_{N(T)}^j - T \cdot 14,36 e_{N(T)}^j \quad (15)$$

При этом, $e_{N(T)}^j = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) e_{N(1873)}^j$

В результате преобразований получили искомое выражение для вычисления коэффициента активности азота в стали (f_N) при заданной температуре по уравнению [3]:

$$\lg f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \sum e_{N(1873)}^j [j] \quad (16)$$

Таким образом, в результате обработки экспериментальных данных и преобразований полученных зависимостей [3, 5] теоретически обосновано выражение для расчета коэффициента активности азота в многокомпонентных расплавах электростали.

Поскольку, $f_{N(T)} = [N]_{Fe}/[N]_{сталь}$, то

$$\lg [N]_{сталь} = \lg [N]_{Fe} - \lg f_{N(T)} \quad (17)$$

По данным Дж. Чипмана и Д.А. Корригана [5] растворимость азота в железе при 1 атм. в зависимости от температуры описывается уравнением:

$$\lg [N] = -\frac{188}{T} - 1,25 \quad (18)$$

Тогда

$$\lg [N]_{сталь} = \lg [N]_{Fe} - \lg f_{N(T)} = -\frac{188}{T} - 1,25 - \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \cdot \sum (e_{N(1873)}^j \cdot [j]), [3] \quad (19)$$

Результаты расчетов В.А. Григоряна [3] растворимости азота по уравнению Чипмана и Корригана, показали, что в хромоникелевой стали типа X18N9 (18% Cr, 9% Ni, 0,5% Si, 1,5% Mn) при температуре 1873 К и $P_{N_2} = 0,101$ МПа (1 атм) концентрация азота составила 0,24%.

Для стали 30X14Г8Ю2Л, подставив численные значения в формулу (19) параметров взаимодействия и вычислив $\lg [N]_{30X14Г8Ю2Л}$ при 1873 К и $P_{N_2} = 1$ атм:

$$\begin{aligned} \lg [N]_{30X14Г8Ю2Л} = & -\frac{188}{1873} - 1,25 - \left(\frac{3280}{1873} - 0,75 \right) \cdot (-0,047 \cdot 14 - 0,02 \cdot 8 + \\ & + 0,048 \cdot 1,2 - 0,028 \cdot 2 - 0,52 \cdot 0,2 + 0,045 \cdot 0,05 + 0,017 \cdot 0,013 = -0,43 \\ [N]_{30X14Г8Ю2Л} = & 0,37\% \end{aligned}$$

Как видно из расчетов, уравнение Чипмана-Корригана, дает аналогичные результаты, как и при расчете растворимости азота в стали с использованием параметров взаимодействия Вагнера.

Вывод. Доказано, что определение количества азота, подаваемого в расплав с целью обеспечения аустенитной структуры должно производиться с помощью параметров Вагнера или уравнения Чипмана-Корригана, что дает идентичные результаты.

Библиографический список

1. Чуйко Н.М. Теория и технология электроплавки стали / Н.М. Чуйко, А.Н. Чуйко. – Киев - Донецк: Вища школа, 1983. – 248 с.
2. Чипман Дж. Физическая химия жидкой стали / Дж. Чипман, Дж. Эллиотт // Производство стали в электропечах (сборник статей). – М.: Металлургия, 1965. – С.92-166.
3. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Сборник задач с решениями / [В.А. Григорян, А.Я. Стомохин, Ю.И. Уточкин и др.] – 2е изд., пер. и доп. – М.: МИСИС, 2007. – 318 с.
4. Патент 68548 Україна, МПК⁷ C22C38/00. Жаростійка сталь / Панченко Г.М., Учитель О.Д., Гасик М.І. – № u2011 11945; заявл. 11.10.11; опубл. 26.03.12, Бюл. № 6
5. Chipman J. Prediction of solubility of nitrogen in molten steel / J. Chipman, D. A. Corrigan // Trans. Met. Soc. AIME. –1965. –Vol.223. – №7. – P. 1249-1259.

Статья поступила 27 января 2015 года

УДК:622.7.669.1

Ю.І.Сокур, М. Карбовнічек, А.П. Мішалкін*

Рациональна технологічна схема переробки техногенних відходів для отримання шлакоутворюючих матеріалів цільового призначення

Встановлено, що використання теплової енергії високотемпературних продуктів згорання летких, таких, що утворюються в реакторі першого рівня, дозволяє провести повноцінний процес низькотемпературного піролізу відходів рослинного походження і отримати ряд матеріалів з високим вмістом піровуглецю.

Установлено, что использование тепловой энергии высокотемпературных продуктов сгорания летучих, таких что образуются в реакторе первого уровня, позволяет провести полноценный процесс низкотемпературного пиролиза отходов растительного происхождения и получить ряд материалов с высоким содержанием углерода.

It was found that the use of the thermal energy of the combustion products of high volatile, such that formed in the reactor of the first level, allows a full-fledged pro-low-temperature pyrolysis process of waste of vegetable origin and obtain a number of materials with high carbon content.

Вступ. Рациональне використання потенціалу корисних властивостей техногенних відходів різних виробництв, включаючи його сировинну, енергетичну та ін. складові, є одним з найбільш ефективних напрямів розвитку екологічно чистих процесів виробництва сталі. Спільним обпаленням сумішей на основі відходів рослинного походження і ряду техногенних відходів металургії одержують матеріали цільового призначення [1, 2]. Їх виробництво і застосування в основних металургійних процесах має економічну, технологічну і екологічну переваги [3]. Діапазон властивостей отримуваних матеріалів цільового призначення в пропонуємому способі обґрунтовується вибором складу, співвідношень початкових компонентів і умов проведення процесу випалення. Враховуються процеси фізико-хімічного взаємного реагування, що відбуваються при випаленні, результатом якого є отримання нових матеріалів, з прогнозованими властивостями. В якості відходів металургії можуть бути використані важко утилізовані шлами і пил газоочищення сталеплавильних цехів і цехів по виробництву металургійного вапна. В якості вуглецевмісного матеріалу - відходи рослинного походження і їх переробки, енергетична цінність яких складає близько 5000 кДж/кг. За пропонуваною в роботах [4-5] схемі спільної відновно-теплової обробки компонентів вихідний матеріал, проходячи стадію піролізу, виконує функції відновника, регулятора властивостей робочої атмосфери агрегату і, частково, палива. Призначення кінцевого продукту визначається кількістю і співвідношенням початкових компонентів, а також режимом їх термообробки.

Технологічна гнучкість процесу їх спільної термічної обробки дозволяє отримувати нові матеріали з комплексом набутих властивостей та характером застосування: шлакоутворюючі суміші для теплоізоляції сталі в ковшах і агрегатах, десуль-

фурації, дефосфорації, розкислювання і навуглювання сталі, захисні суміші в кристалізаторі машин безперервного литва сталевих заготовок, високоактивний відновник і в якості альтернативного виду палива. Аналіз теплової сторони цих процесів свідчить про можливість і доцільність повнішого використання паливної і теплової складових вторинних енергоресурсів відходів рослинного походження.

Характеристика і основні властивості вуглецевмісних відходів рослинного походження.

Технічний гідролізний лігнін (ТГЛ) є сумішшю речовин гідролітичного розпаду рослинних залишків. У нього входить негідролізована частина, власне лігнін, частина важко гідролізованих полісахаридів, редуруючі речовини, частинки смоли, віск, жири, зольні залишки, волога. Гранулометричний склад: (7-1мм) -20-34%; (1- 0,1мм) – 38-55%; (0,1-0,01мм) – 7-27%; менше 0,01мм – 2-13%. Елементарний склад ТГЛ : вуглець - 59-67%; водень - 5-8%; 30-35% O₂. При температурі вище 200⁰С (150 - 700⁰С) розкладається з виділенням горючих піролізних газів з утворенням в твердому залишку сажі піровуглецю. Завдяки розвиненій пористій структурі ТГЛ має яскраво виражені сорбційні властивості. Полідисперсна багатозадачна система, здатна до структуризації при визначених влаговмісті і тиску пресування.

Основна частина ТГЛ після сушки використовується як котельне паливо (чи добавки до нього). Утворює із залізом і його з'єднаннями комплексні з'єднання - перетворювачі іржі. Добавка до ТГЛ нафтококсу знижує зольність до 1-1,5%, підвищує долю вуглецю до 70% і вище. Лигнобрикети з відсівом нафтококсу застосовується як комплексний відновник у феросплавному виробництві (високі сорбційні властивості).

Експериментально встановлено, що при відновно-тепловій обробці суміші лігніну з пилом га-

*Сокур Юлія Іванівна, асистент Національної металургійної академії України, Карбовнічек Мирослав, проректор АГН, м. Краків, Польща, Мішалкін Анатолій Павлович, зав.каф. Національної металургійної академії України, к.т.н., доцент.
Рецензент, Чернятевич Анатолій Григорович, зав. від. Інституту чорної металургії НАН України, д.т.н., професор.

зоочистки ДСП при температурі 1000-1200°C в печі Таммана з графітовим нагрівачем і реактором за 30 хвилин досягається 94-96% ступінь металізації.

Теплота згорання піролізного газу: розрахункова 15000-18000 кДж/м³, вихід газу при піролізі - 150-200 м³/т сухого лігніну. Вища теплотворна здатність: сухого лігніну - 3477 ккал/кг; горючої маси - 5273 ккал/кг; вихід летких - 80,64%. Коефіцієнт теплопровідності $\alpha = 0,22 - 0,24$ Вт/м·К. Теплота згорання пірогазів 18000 кДж/м³ при вологості 6,3%; при вологості 28,6% - 13500 кДж/м³). Для порівняння енергетичної цінності досліджуваного матеріалу наводяться дані для традиційно використовуваних енергоносіїв. Нижча теплотворна здатність коксового газу 17-17,6 МДж/м³, доменного, - 3 - 5 МДж/м³. Нижча теплота згорання природного газу - 34-38 МДж/м³.

Теплотехнічні розрахунки показують, що при піролізі лігніну початкової вологості 60% теплота згорання газоподібних летких, смол і бітумів, а також частини піровуглецю може компенсувати витрати тепла на видалення вологи і сам піроліз. Таким чином, здійснюючи попереднє підігрівання матеріалу на вході теплотехнічного агрегату з використанням природного газу, є можливим здійснювати процес піролізу цього відходу в автогенному режимі.

Експериментально, на основі аналізу складу газоподібних продуктів нагріву лігніну в атмосфері з коефіцієнтом надлишку кисню $\alpha = 0,8 - 0,9$, встановлений їх склад: ~ 50% H₂; 27-30% CO; 15-17% CH₄; 2-4% CO₂; 2-3% N₂; 0,05 - 0,5% S. Крім того виділяються горючі органічні смоли і бітуми.

Таблиця 1 - Характеристика вуглецевмісного матеріалу рослинного походження (співвідношення на суху масу лушпиння соняшнику, рисового лушпиння і конгломерату з висушеного різнотрав'я бур'янового класу 1: 1: 1)

Вихідний матеріал				Піролізований матеріал (640°C, 20 хв)			
Насип-на вага, г/см ³	Вологість, %	Кількість летких, %	Вміст вуглецю, %	Насип-на вага, г/см ³	Вміст вуглецю, %	Зола, %	Волого поглинання за 1 і 6 діб (на повітрі), %
0,56	7,0	72,2	18,0	0,23	92,0	8,0	3,9 и 7,0

Вихід обпаленого в умовах печі опору матеріалу складає 20,8%. Енергетична цінність досліджуваного гранульованого відходу рослинного походження складає близько 5000 кДж/кг. Привабливим моментом використання цих матеріалів в якості вуглецевмісного компонента є їх щорічна поновлюваність.

Лабораторні дослідження низько - і високотемпературного піролізу відходів рослинного походження. У лабораторних умовах вивчені особливості низькотемпературного піролізу різних відходів рослинного походження, який проводили в муфельній печі в інтервалі температур

250 ÷ 350°C з відбором і аналізом хімічного складу пірогазів після видалення початкової вологи. Високотемпературний піроліз здійснювали в печі Таммана в інтервалі температур 800 ÷ 1200°C з

На підставі проведених досліджень встановлені основні властивості піролігніну - продукту теплової деструкції початкового ТГЛ, які можуть бути використані при його застосуванні в якості компонента шлакоутворюючих сумішей: високі відновні властивості, подібні з деревним вугіллем, при застосуванні в процесах агломерації, металізації оксидів заліза, що містяться в пилю і шламах сталеплавильних цехів; енергетичне паливо, оскільки при нагріванні виділяються горючі гази і піровуглець; висока плинність на поверхні рідкої сталі сумішей, отриманих спільною тепловою обробкою початкового лігніну і різних мінеральних наповнювачів. Ця властивість може бути використана при виробництві і застосуванні теплоізолюючих сумішей (ТІС), шлакоутворюючих сумішей (ШУС), чорного вапна для ізоляції дзеркала рідкої сталі у виливниці, сталь- і промковшах, кристалізаторі МНЛЗ із заміною аморфного природного графіту;

З урахуванням не цілком обґрунтованої, на наш погляд, тенденції закриття багатьох гідролізних заводів України, відходом яких є ТГЛ, показана ефективність використання інших видів вуглецевмісних відходів рослинного походження, що заздалегідь гранульовані і не пройшли стадію гідролізу: лушпиння соняшнику, рисове лушпиння і сухий конгломерат з висушеного різнотрав'я бур'янового класу. У таблиці 1 приведені деякі основні фізико-хімічні характеристики вуглецевмісного матеріалу рослинного походження.

аналізом хімічного складу продуктів згорання пірогазів.

Аналіз результатів дослідження особливостей піролізу відходів різних видів рослинної сировини при їх випаленні в інтервалі температур 250 ÷ 1200°C дозволили обґрунтувати можливість раціональнішого використання вторинної енергії (її паливної складової) газоподібних продуктів низькотемпературного піролізу. Спосіб спільної відновно - теплової обробки відходів може бути ефективніше реалізований за дворівневою замкнутою схемою з тими кінематичними і транспортними пристроями, що забезпечують технологічний процес. Замкнута схема термічної обробки матеріалів ґрунтується на паралельному проведенні в шарових агрегатах технологічних процесів, що пересипаються: на першому рівні здійснюється високо-

температурний піроліз відходів рослинного походження в суміші з компонентами, що визначають властивості і призначення готового продукту; на другому рівні здійснюється низькотемпературний піроліз одного (чи декількох) компонентів - відходів рослинного походження з отриманням активного вуглецьвмісного відновника, альтернативного виду палива і інших матеріалів.

В умовах теплової обробки в реакторах двох рівнів можливе протікання декількох процесів, що забезпечують отримання ряду вуглецьвмісних реагентів широкого спектру складів і властивостей. У реакторі першого рівня, де відбувається спільна відновно - тепла обробка ряду компонентів - відходів, в атмосфері печі з коефіцієнтом надлишку кисню $\alpha = (0,8 \div 0,9)$ з піролізом відходів рослинного походження, можливе протікання в діапазоні температур від мінімальної до $1200 \div 1300^\circ\text{C}$ фізико-хімічних процесів горіння газів та вуглецю. У низькотемпературному реакторі другого рівня реалізуються процеси і перетворення, обумовлені температурним інтервалом ($250 \div 350^\circ\text{C}$) і видом оброблюваного матеріалу в умовах виключення його контакту з потоком газів, що відходять з реактора першого рівня, для яких характерні високі температура і окислювальний потенціал.

Принципово, обпалювальні печі відрізняються схемами руху початкового матеріалу і газів, що

відходять, які можуть істотно впливати на показники процесу випалення. Однією з найбільш ефективної, із раніше запропонованих схем проведення спільного випалення початкових компонентів, є схема з прямоточно-протитічним режимом роботи обпалювальної печі [5]. Її реалізація дозволяє розширити технологічні можливості процесу і понизити питомі витрати на виробництво. За цією схемою тепла і паливна складові енергії газоподібних продуктів, що відходять та утворюються при горінні летких і частині піровуглецю не повною мірою використовуються в процесі виробництва піровуглецю, "чорного" вапна [6] і захисних сумішей для ізоляції дзеркала рідкого металу у виливниці, ковшах і в кристалізаторі МНЛЗ.

Аналіз термодинамічних рівноваг хімічних реакцій в широкому інтервалі температур, що мають місце при термічній обробці відходів рослинного походження, дозволили встановити наступне. Процеси горіння летких продуктів піролізу відходів рослинного походження, за участю піровуглецю, що утворюється, протікають в гетерогенній системі, обмеженій робочим простором обпалювального агрегату (піч, що обертається). Термодинамічні характеристики екзотермічних реакцій, що мають місце при термічній обробці вуглецьвмісних відходів рослинного походження, приведені також в табл. 2.

Таблиця 2 - Характеристика основних термодинамічних параметрів реакції

Реакції	Значення величин термодинамічних параметрів основних реакцій при температурах $300/800/1300^\circ\text{C}$		
	ΔH , Ккал (-)	ΔG , Ккал (-)	Kp
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	116,83/118,64/ 119,68	102,97/90,197/ 76,703	$1,84 \cdot 10^{39}/2,35 \cdot 10^{48}$ $/4,54 \cdot 10^{10}$
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	135,58/134,95/ 133,85	111,39/90,44/ 69,92	$2,99 \cdot 10^{42}/2,63 \cdot 10^{18}$ $/5,18 \cdot 10^9$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	191,31/191,61/ 192,76	191,31/191,31/ 190,96	$9,05 \cdot 10^{72}/9,22 \cdot 10^{38}$ $/3,40 \cdot 10^{26}$
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	(+) $41,47/+40,60/39,26$	(+) $16,96/24,79$	$3,41 \cdot 10^7/7,13/2,78 \cdot 10^3$
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	52,63/53,80/55,34	52,63/98,82/ 119,51	$3,49 \cdot 10^{29}/1,34 \cdot 10^{20}$ $/4,02 \cdot 10^{16}$

Над поверхню шару, що пересипається, також можливе протікання реакції конверсії метану (основна складова пірогазів) за участю діоксиду вуглецю по наступній реакції $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ зі значним ендотермічним ефектом ($246,9 \text{ кДж/моль}$). Паралельно з вказаною реакцією в реальних умовах випалення можливо і взаємодія за участю нагрітого до $800 - 1000^\circ\text{C}$ піролізного вуглецю і діоксиду вуглецю по наступній оборотній реакції з поглинанням теплоти і збільшенням об'єму $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\Delta H^\circ = 172580 \text{ кДж/моль}$.

Порівняльний аналіз величин термодинамічних параметрів розглянутих реакцій для реального інтервалу температур показує, що в умовах браку кисню $\alpha = (0,8 \div 0,9)$ у високотемпературно-

му реакторі з шаром, що пересипається, досягаються умови, при яких зберігається піровуглець багатоконпонентної початкової суміші від значного окислення. Очевидно, цей ефект досягається тому, що над поверхню шару початкових компонентів, що пересипаються, існує "захисна" зона в основному з продуктів піролізу (CH_4 , CO , і H_2). Надалі відбувається їх згорання з передачею частини теплової енергії шару матеріалу, що пересипається, і матеріалу футерування печі.

У зоні прожарення матеріалу, нагрітого до максимального допустимого рівня температур (після практично повного видалення і згорання летких), відбувається незначне вигорання піровуглецю з готової суміші. Експериментально встановлено, що окислюється лише незначна частина піровуг-

лецю суміші ~ 5-7%, що також покращує тепловий баланс процесу і призводить до відповідного зниження питомої витрати газоподібного палива. Регулювання рівня використання теплоти екзотермічних реакцій горіння пірогазів, який у декілька разів перевищує витрати на ендотермічні реакції, може бути досягнуте шляхом зміни аеродинаміки потоків газів, що відходять [3].

Таким чином, в реакторах першого і другого рівнів при температурах (600÷1200°C) основними процесами є видалення усієї вологи з початкової суміші і горіння піролізних газів, укрупнення часток шлакоутворюючого матеріалу за рахунок початкової вологи, смол, що виділяються, бітумів і високотемпературне прожарення кінцевого продукту. В реакторі II рівня (250÷350°C) здійснюється видалення більшої частки вологи й піролізних газів, частково смол і бітумів з матеріалів рослинного походження, карбонізація, укрупнення часток піровуглецю та їх низькотемпературне прожарення.

Інтенсифікація процесу випалення в основному має бути спрямована на забезпечення раціонального режиму випалення матеріалу в печі за рахунок зниження енерговитрат при одночасному забезпеченні високої продуктивності агрегату і якості продукту на необхідному рівні. Особливістю розробленої схеми організації дворівневого технологічного процесу є те, що теплова енергія газів, що відходять з реактора першого рівня з температурою близько 1100°C, передається і використовується в реакторі другого рівня для підтримки в його робочому просторі температури на рівні 250-350°C, необхідної і достатньої для здійснення низькотемпературного піролізу тільки відходів рослинного походження. При цьому, для забезпечення відновної (слабоокислювальної) атмосфери в низькотемпературному реакторі другого рівня, сприяючими збільшенню виходу матеріалу по вуглецю, є високотемпературні газоподібні продукти з реактора першого рівня які спрямовуються в щільний проміжок реактора другого рівня, в проміжок між основним шаром теплоізоляційного матеріалу і робочим шаром футерування. Це забезпечує передачу теплової енергії газу об'єкту піролізу - матеріалу на основі відходів рослинного походження. У подальшому енергія низькотемпературних пірогазів, що відходять з реактора другого рівня, використовується як додаткове джерело теплової енергії у високотемпературному реакторі.

Таким чином, при реалізації цієї схеми відбувається рециклінг вторинних енергоресурсів, що дозволяє істотно понизити питому витрату природного газу. Діапазон зміни витрати пірогазів з накопичувального резервуару визначається рівнем тиску, що досягається в ньому, а повнота згорання пірогазів регулюється за рахунок автоматичної зміни підсосу повітря через шиберний затвор агрегату першого рівня. Можлива реалізація варіанту їх прямого подання до пристрою пальника, до-

датково встановленого на високотемпературній печі.

Результати дослідження спільної відновно-теплової обробки техногенних відходів. Технологічний процес дворівневої схеми виробництва матеріалів багатоцільового призначення реалізований в лабораторних умовах. З використанням ряду техногенних відходів (прокатна окалина, пилоподібні відходи газоочисних споруд конвертерного цеху, виробництва металургійного вапна і відходи рослинного походження) отримані наступні дослідні матеріали:

- у високотемпературному реакторі:

1. ШУС для десульфурзації сталі, що містить 9,5% C; 60,8% CaO, 5,6% FeO і 24,4% SiO₂;

2. ШУС для дефосфорації сталі, що містить 4,2% C; 57,8% CaO, 5,6 (9,6)% FeO і 23,4% SiO₂;

- в низькотемпературному реакторі:

1. Піровуглець (продукт піролізу відходу рослинного походження), що містить 91,7% вуглецю із зольністю 6-8% і вологістю 1,5-2,0%, що утворюється при зміні напрямку руху газів, що відходять з високотемпературного реактора, шляхом їх подавання всередину низькотемпературного реактора:

2. Металургійне вапно з мірою випалення ~ 85 - 88%.

При спільному випаленні суміші початкових матеріалів різного фракційного і хімічного складу одночасно в характерних зонах по довжині печі здійснюється ряд фізико-хімічних перетворень окислювально-відновного характеру з різними знаками теплового ефекту, що змінюють газодинамічні умови в замкнутому об'ємі печі. Нестабільність газодинамічних характеристик печі викликає відхилення в режимі горіння палива, внаслідок чого змінюється положення факела, що впливає на положення характерних зон, знижується його стійкість в часі. В виробничих умовах на ділянці сушки і випалення лігніну було досліджено особливості проведення спільного випалення гідролізного лігніну і дрібнодисперсних відходів виробництва металургійного вапна в печі високотемпературного випалення з шамотним футеруванням. Змінювалися типи пристроїв пальників (дифузори і інжекційні) кількість і місце їх розташування, що дозволяло проводити процес в режимах прямо- або протитечії. Низькотемпературне випалення лігніну початкової вологості (~50%) здійснювали в переобладнаному холодильнику, що обертався, з двошаровим вогнетривким футеруванням, що забезпечує ізоляцію матеріалу від потоку газів, що поступають з реактора високотемпературного випалення. Це виключало самозаймання летких ($t_{\text{св}} \sim 200^\circ\text{C}$), що виділяються при піролізі лігніну, які спрямовувалися за однією схемою до пальника, встановленого в завантажувальній, по іншій, - до камери вивантаження готового матеріалу піролігніну або "чорного" вапна [3].

Додатково, з метою збільшення технологічної гнучкості пропонуваної технологічної схеми, при

проведенні експериментів змінювали напрям руху потоку високотемпературних газоподібних продуктів. При їх поданні в робочий простір низькотемпературного реактора без ізолювання початкової суміші вуглецевмісних відходів рослинного походження і пилоподібних відходів виробництва вапна отримана дослідна партія "чорного вапна", яка містить 82,4% CaO , 11,3% C і 5,4% SiO_2 . У іншому експерименті, за зміненою схемою з поданням високотемпературного потоку газів з реактора першого рівня безпосередньо в робочий простір низькотемпературного реактора, проведена дисоціація вапняку Докучаєвського родовища (фракція 8-10мм) і отриманий матеріал, що містить близько 86,4% CaO . Реалізація цих процесів в низькотемпературному реакторі не вимагала додаткового використання природного газу як палива.

У окремих експериментах на промислових установках пальні пірогази, що відходять, подавалися від низькотемпературного реактора, де проводили піроліз лігніну через пальник низького тиску, додатково встановлений в камері завантаження, або вивантаження високотемпературної печі при роботі печі в режимах прямо- або протитечії. Найбільш стійка робота цього додатково встановленого пристрою пальника характерна для варіанту подання пірогазів назустріч потоку обпалюваного матеріалу при установці основного газового пальника на протилежній стороні печі в камері завантаження суміші початкових компонентів. Додатково, при вивченні високотемпературного випалення на промисловій печі встановлене наступне. При контакті пірогазів з розігрітим до $> 800^\circ\text{C}$ футеруванням печі відбувалося їх самозаймання. Догорання газоподібних летких відбувалося аж до зони прожарення обпалюваного матеріалу, що забезпечувало мінімальний їх вміст в готовому продукті. У режимі протитечії з двома, розташованими на протилежних кінцях печі пальниками, встановлена нестійкість факела у завантажувальній камері, що утворюється при горінні газоповітряної суміші. Це проявлялося в періодичному відриві останнього від зрізу сопла пальника, що, очевидно викликано впливом зустрічних потоків газоподібних продуктів. При заміні пальника типу дифузора на інжекційний досягнуте стійке горіння газоповітряної суміші з максимально можливою стабілізацією її горіння. Це привело і до значної турбулізації газоповітряного потоку (затопленого турбулентного струменя), що прискорювало процес і повноту згорання газу. Підвищення ефективності пропонованої схеми термічної обробки ряду техногенних відходів, при її промислового впровадженні, може бути досягнуте при максимально можливій синхронізації процесів

в двох реакторах. Це може бути здійснене на основі контролю в них таких параметрів, як розрядка в завантажувальних камерах, температура, склад і кількість газів (співвідношення C/CO_2), що відходять, і витрати сумішей компонентів на вході в реактори. Встановлено, що використання теплової енергії високотемпературних продуктів згорання летких, таких, що утворюються в реакторі першого рівня, дозволяє провести повноцінний процес низькотемпературного піролізу відходів рослинного походження і отримати ряд матеріалів з високим вмістом піровуглецю. Використання потоку низькотемпературних пірогазів ($25\div 30\% \text{CO}$, $15\div 17\% \text{CH}_4$, $\sim 50\% \text{H}_2$ і $2\div 4\% \text{CO}_2$), що виділяються в реакторі другого рівня, дозволяє, використовуючи їх паливну складову вторинної енергії як альтернативне джерело палива, істотно, до 25%, понизити витрату газоподібного палива на процес отримання матеріалів в реакторі першого рівня. Отриманий ефект від зниження витрати природного газу наближує роботу агрегату до автогенного режиму. Практично, з урахуванням тепловтрат, загальна економія газоподібного палива при спільному випаленні ряду техногенних відходів, включаючи і теплоту згорання власних пірогазів високотемпературного реактора, складає близько 80%. Використання природного газу в цьому випадку спрямоване тільки для видалення початкової вологи з суміші компонентів. Реалізація дворівневої технологічної схеми отримання матеріалів широкого спектру властивостей і призначення дозволила більш повно реалізувати вторинний енергетичний потенціал низько- і високотемпературних газів, що відходять. Паралельне проведення в двох агрегатах високо- і низькотемпературного піролізу відходів рослинного походження дає можливість одночасно отримувати шлакоутворюючі матеріали цільового призначення в реакторі першого рівня і вуглецевий матеріал з високою реакційно - відновною і теплотворною здатністю, два види вапна - "чорного" на основі двох техногенних відходів і кускового після випалення вапняку в реакторі другого рівня.

Висновки. Застосування розробленої схеми отримання матеріалів цільового призначення з відходів виробництва в промислових масштабах дозволить в максимальній ступені використати їх сировинний і енергетичний потенціали (паливну і теплову складову), при незначному рівні витрат на підготовку відходів і проведення їх відновно-теплової обробки. Використання отриманих матеріалів з широким спектром заданих властивостей і призначення в основних процесах чорної металургии дозволить утилізувати ряд техногенних відходів і поліпшити екологію довкілля.

Бібліографічний список

1. А.П. Мешалкин, В.В. Перескока, В.М. Власенко, В.П. Камкин. Совершенствование шлакообразования в сталеплавильных процессах путем применения подготовленных техногенных отходов. Региона-

льний міжвузівський збірник наукових праць «Системні технології», 2011. - випуск 3 (74). — С. 3 – 9. — Дніпропетровськ.

2. Мешалкин А.П., Колбин Н.А., Гришин А.М. [и др.] Энергоресурсосберегающие технологии получения и применения порошкообразных материалов заданных свойств в черной металлургии / Бюлетень «Черная металлургия». – 2009.- С. 76-78

3. Патент на винахід України, № 95743 «Спосіб отримання комплексних вуглецьмісних шлакоутворюючих матеріалів багатоцільового призначення» / Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Стовба Я.В., Перескока В.В. – 2011. - Бюл. № 9.

4. Основы технологии производства стали: Учебное пособие для вузов. / Поволоцкий Д.Я. 2-ое изд., испр. и дополн. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004.- 191 с.

5. А.с. № 1598314 SU. Линия получения изолирующей смеси для жидкой стали./ Н.И. Виниченко, А.У. Бондарь, В.М. Киричук, А.П. Мешалкин. – 1990

6. А. с. №1474118 SU. Способ получения извести. Н. И. Виниченко, О. Л. Костелов, А.П Мешалкин, В. К. Рочняк. - 1989

Стаття надійшла 16 січня 2015 року

УДК 669.168

А.Г.Величко, Ду Юньшен, М.И.Гасик*

Влияние щелочного алюмосиликата-пегматита на свойства шлаков и снижение потерь сплава при выплавке ферросиликомарганца

Проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния оксидов щелочных металлов, привнесенных в шихту пегматитом, на вязкость шлаков при выплавке марганцевых ферросплавов. Проанализированы данные опытных промышленных плавов ферросиликомарганца с вводом в шихту пегматита, подтверждено снижение потерь марганца, кремния и повышение технико-экономических показателей выплавки ферросиликомарганца для получения среднеуглеродистого ферромарганца.

Проаналізовані результати теоретичних та експериментальних досліджень впливу оксидів лужких металів, привнесених у шихту пегматитом, на в'язкість шлаків при виплавці марганцевих феросплавів. Проаналізовані данні дослідних промислових плавів феросілікомарганцю з вводом в шихту пегматиту, підтверджено зниження втрат марганцю, кремнію та підвищення техніко-економічних показників виплавки феросілікомарганцю для отримання середньо вуглецевого ферромарганцю.

The results of theoretical and experimental researches of influence of oxides of the alkaline metals introduced in a charge by pegmatite are analysed, on viscosity of slags at smelting of manganese ferro-alloys. The data of industrial pilot batches ferrosilico manganese with the introduction of the charge pegmatite, confirmed by loss reduction of manganese, silicon and increase technical and economic indicators of smelting ferrosilicon for medium-carbon ferromanganese.

Вступление. Ферросиликомарганец наиболее крупнотоннажный сплав из группы марганцевых ферросплавов. Этот сплав широко применяется для раскисления и легирования стали, производимой в кислородных конвертерах и электропечах, а также в чугуно- и сталелитейном производстве. Определенная доля ферросиликомарганца используется в качестве восстановителя жидких марганцевых окисных концентратов при выплавке среднеуглеродистого ферромарганца [1, 2]. По действующей технологии ферросиликомарганец (ДСТУ 3548-97) выплавляется в дуговых электропечах типа РПЗ-63, РПГ-63 с применением в шихте марганцевого агломерата, кварцита и коксика [1]. Выплавка ферросплава ведется непрерывным процессом. Шихта поступает в ванну печи по трубопроводам, а продукты восстановительных в печи процессов – ферросиликомарганец и шлак выпускаются через одну летку в футерованный ковш с переливом шлака в каскадно установленную стальную шлаковню.

Изложение основного материала исследований. Одной из особенностей технологии выплавки ферросиликомарганца является большая кратность шлака. Коэффициент кратности шлака в зависимости от качества марганцевого агломерата может изменяться в пределах 1,2–1,4 [1]. Шлак характеризуется высоким содержанием SiO_2 , близким к насыщенному состоянию по кремнезему $\alpha_{\text{SiO}_2} \approx 1$ и отличается высокой вязкостью. Для создания термодинамических условий

восстановления оксидов марганца и кремния, а также осаждения частиц жидкой фазы $\text{Mn}(\text{Fe})\text{-Si-C}$ через толстый слой шлака в ванне печи

($\approx 0,8\text{м}$) в аглошихту добавляют при спекании агломерата марганцевый карбонатный концентрат, что сопровождается повышением содержания CaO в агломерате и, следовательно, в печном шлаке. При этом основность агломерата ($\%\text{CaO} + \%\text{MgO}$)/ $\%\text{SiO}_2$ составляет 0,31–0,4.

Высокие показатели ныне действующей технологии выплавки ферросиликомарганца достигнуты в результате разработки и внедрения на всех стадиях инновационной сквозной технологии: агломерации, выплавки, выпуска, разлива сплава и фракционирования отвалных шлаков. Вместе с тем, в продолжении всего периода времени с момента освоения производства ферросиликомарганца в мощных рудовосстановительных электропечах малоизменным оставался показатель снижения потерь ферросиликомарганца с отвальным печным шлаком в виде так называемых «корольков» различных размеров, оставшихся в шлаке вследствие не осевших «капель» при выпуске металла и шлака из печи, переливания шлака из приемного футерованного ковша в стальную шлаковню. В отвальном шлаке содержатся ошлакованные (прометаллизированные) относительно крупные фракции ферросиликомарганца, имеющие различное технологическое происхождение (загущение шлака в ковше песком, отходы при механизированной разливке сплава и др.). Этот вид «включений» извлекается из рассеянного и

*Величко Александр Григорьевич, ректор Национальной металлургической академии Украины, чл.-кор. НАНУ, д.т.н., профессор,

Ду Юньшен, аспирант Национальной металлургической академии Украины,

Гасик Михаил Иванович, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, академик НАНУ, д.т.н., профессор.

Рецензент, Камкина Людмила Владимировна, декан Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор.

подробленного шлака способом сепарации, разработанного и промышленно освоенного впервые на НЗФ д.т.н. В.С.Куциным [3]. На участке переработки шлака установлены два промышленных модуля МКС/Т1 для сепарации (выделения) прошлакованной (прометаллизированной) фракции 20-40мм. Предусматривается сооружение еще двух модулей для сепарации шлака фракций 10-2- и 40-70мм. К сожалению, после сепарации в шлаке остаются включения сплава («корольки»), количество которых, как показывают результаты исследований, может быть снижено при ходе плавки при шлаках меньшей вязкости.

Теоретические предпосылки снижения потерь «корольков» ферросиликомарганца с отвальным шлаком. Результатами проведенных лабораторных и опытно-промышленных экспериментов было подтверждено положение, что более полное осаждение частиц (капель, жидких «корольков») ферросиликомарганца в ходе реакций в печи и ковшовом шлаке на выпуске и шлаковой чаше можно достичь при меньшей вязкости шлака. Совершенно очевидно, что скорость осаждения металлической фазы в шлаке повышается с ростом температуры. Однако температурный режим на каждой стадии технологической схемы производства ферросиликомарганца сопровождается

ухудшением условий осаждения из-за снижения температуры и повышения вязкости шлака. Скорость движения жидких включений определяется, кроме температуры, рядом взаимосвязанных параметров, как-то: вязкостью и плотностью сплава и шлака, размером осаждающихся жидких частиц сплава и поверхностным натяжением ферросиликомарганца, межфазным натяжением в системе сплав – шлак.

А.И.Козин и О.С.Бобкова [4] проанализировали процессы движения (осаждения) капель в жидких средах различной плотности. В зависимости от того, какие свойства системы «капля – жидкая среда» являются торможением осаждения жидкой металлической фазы в шлаковом расплаве (*поверхностные или объемные*), должны быть и различные методы воздействия на систему «сплав-шлак».

Выявление зависимости скорости осаждения жидкого включения (сплава) в жидкой среде оксидного расплава (шлака) представляет значительные трудности изучения влияния одного свойства без изменения другого. Примером может быть взаимосвязь вязкости (η) и электрической проводимости (χ), которая для реального состава шлака выплавки ферросиликомарганца приведена ниже [1, 5].

$$\eta \cdot \chi_{\text{MnC}_{17}} = (4,98 - 0,0024T) \cdot 10^{-5} T^2 \quad (1573 - 1927 \text{ K})$$

В приведенном математическом выражении обе величины вязкость и электрическое сопротивление взаимосвязаны ($\eta \cdot \chi = \text{const}$). Поэтому при изучении влияния, например, температуры на вязкость среды, следует учитывать и изменение ее электропроводимости.

Имеющиеся в литературных источниках количественные зависимости осаждения частиц в металлургических системах имеют приближенный характер, теоретически недостаточно обоснованы и экспериментально не всегда подтверждены [4].

Если вязкость внутренней жидкости не превышает значительно вязкость наружной жидкостной среды (для малых жидких каплях), для вычисления скорости осадков применяют формулу Рыбчинского – Адамара^{х)}:

$$V = \frac{2(\rho^1 - \rho)qr^2}{3\eta} \cdot \frac{\eta + \eta^1}{2\eta + 3\eta^1}, \quad (A)$$

где ρ^1 – плотность капли, (ферросиликомарганца);

ρ - плотность среды, (шлака);

η^1 – вязкость капли, (ферросиликомарганца);

η - вязкость среды, (шлака);

r - радиус капли, (шлака).

Для расчета скорости падения больших капель ($Re > 1$), формула Рыбчинского – Адамара не применима, поскольку при осаждении жидкие частицы (капли) испытывают деформацию под действием силы тяжести и дополнительное сопротивление среды [4]. При вычислении скорости падения больших капель расчеты следует вести по формуле В.Г.Левича [6] приведенной ниже:

$$V = \sqrt{\frac{2(\rho - \rho^1)qr}{3K_f \rho}}, \quad (B)$$

где r - радиус частицы; K_f - коэффициент сопротивления среды.

Критически оценив приведенные формулы для вычисления скорости осаждения (А) и падения (В) жидкой фазы в жидкой (шлаковой) среде, авторы [4] отметили, что при выводе этих формул допускалось, что «...адсорбция – десорбция поверхностно активных и инактивных примесей на поверхности раздела двух фаз отсутствует, что изменение поверхностного натяжения оксидных фаз не играет существенные роли и др. Не учитывалась возможность коагуляция капель при их осаждении, а также, что

^{х)} Критерий подобия Рейнольдс $Re=(\rho v l)\mu$, где ρ - плотность вещества, v - скорость движения,

l – линейный размер, μ - кинематическая вязкость равна η/ρ .

на поверхности раздела капле со средой будут изменяться межфазные натяжения, что может приводить к «деформации» капли и изменению скорости движения.

Для движения больших капель в жидких средах В.Г.Левичем [6] выведена формула

$$V = \sqrt{\frac{4\rho^1 \cdot q \cdot \sigma}{K_f \rho^2}}, \quad (C)$$

где скорость не зависит от размера капли, а является функцией ее плотности ρ^1 , плотности среды ρ и поверхностного натяжения σ .

Для количественной оценки влияния вязкости и поверхностного натяжения σ на скорость движения капле авторами [4] проведены прецизионные опыты с использованием различных органических веществ с применением прозрачной колонны и др. особенностей аппаратуры. К сожалению, использовать этот метод для установления зависимости скорости осаждения жидких металлических частиц (ферросиликомарганца и др. сплавов) в оксидных (шлаковых) расплавах опытным путем в реальных металлургических системах металл-шлак практически невозможно.

Скорость осаждения (падения) жидких частиц сплава в шлаковой среде в изотермических условиях. Б.Ф.Величко и др.

[7] расчетным методом определили вероятную скорость осаждения (падения) жидкого «королька» ферросиликомарганца в печном шлаке толщиной 0,8м. При этом температуру шлака (сплава) принимали 1600°C и динамическую вязкость по результатам ряда исследований равную в среднем $\eta_{\text{шл}} = 1,2$ (Н·с)/м.

Скорости осаждения сплава рассчитывали по формуле:

$$V = 272,5 \left[r^2 (\rho_{\text{МнС}_{17}} - \rho_{\text{шл}}) \right] / \eta_{\text{шл}},$$

где V - скорость осаждения «королька» жидкого сплава м/с;

r - радиус частицы сплава. м;

$\rho_{\text{МнС}_{17}}$ и $\rho_{\text{шл}}$ - плотности жидкого сплава и шлака соответственно, кг/м³.

Расчеты выполнены авторами с рядом допущений, без учета поверхностного натяжения сплава и межфазного натяжения в системе сплав – шлак. Вычисленные значения скорости осаждения (падения) жидких «капель» (сферического объема частиц сплава) в жидкой шлаковой среде

лишь косвенно подтверждают, что скорость осаждения (падения) «капель» тем выше, чем больше радиус, разности плотностей сплава и шлака и ниже вязкость шлака.

Вместе с тем, результаты вычисления параметров осаждения жидких частиц и, прежде всего, времени осаждения, следует рассматривать как принципиально важное доказательство необходимости поиска эффективного способа управления вязкостью шлаковых расплавов выплавки марганцевых ферросплавов.

Опытно-промышленные эксперименты по влиянию пегматита на вязкость шлаков, скорость и степень восстановления шихтовых материалов при выплавке ферросиликомарганца. Технология выплавки ферросиликомарганца предусматривает применение в шихте марганцевого агломерата основностью (%CaO + %MgO) / (%SiO₂) в пределах 0,39-0,4, кварцита и коксика. В ретроспективе эта основность достигалась использованием флюсов доломита или известняка.

Со временем эти флюсующие добавки были заменены карбонатным марганцевым концентратом, который вводится в состав агломерационной шихты. Задача дальнейшего снижения удельного расхода шихтовых материалов, электроэнергии, а также потерь марганца с отвальным шлаком, как в виде закиси марганца, так и «корольков» ферросиликомарганца продолжает оставаться актуальной.

Одним из направлений снижения вязкости шлака и улучшения показателей выплавки ферросиликомарганца, в том числе и за счет уменьшения потерь сплава в виде королек с отвальным шлаком, является снижение вязкости путем повышения содержания в шлаке оксидов Na₂O+K₂O [8].

Наряду с разжижением эти оксиды, вероятно, каталитически интенсифицируют процесс восстановления оксидов коксом, что отличает их применение от использования для разжижения шлака оксидов CaO и MgO [9].

В опытных плавках использовали пегматит (Елисеевского месторождения) [10]. Пегматит имел следующий химсостав, (% масс.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₆	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
74-76	13-15	0,3-0,7	0,6-0,8	0,1-0,2	8-10

Особенность минерального состава пегматита этого месторождения состоит в том, что щелочная алюмосиликатная масса минералов составляет 63-65%, а свободный кремнезем в виде кварца 35-37%.

Опытные плавки с использованием пегматита на стадии выплавки ферросиликомарганца проведены в течении 9 суток. Результаты анализа опытных плавков по выплавке

ферросиликомарганца марки СМн17 обобщены в таблице.

Обсуждение результатов опытных плавов.

Анализ данных, обобщенных в таблице, показывает, что при расходе пегматита 161 кг на базовую тонну ферромарганца удельный расход шихтовых компонентов снижается: марганцевого сырья на 8,96%, кварцита на 32,72%, коксика 8,02%. С учетом расхода 161 кг пегматита, в составе которого 75% SiO_2 , снижение расхода SiO_2 в шихте получено на 16,96%. Снижен также удельный расход электроэнергии на 5,91%. При этом содержание оксидов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в шлаке по действующей технологии было 3,9%, а опытной 6,2%, т.е. повысилось на 2,3%. По данным петрографических исследований количество «корольков» в отвальном шлаке опытных плавов снижено в несколько раз. Содержание кремния в ферромарганце по действующей технологии было в пределах 17,6-17,8%, по опытной – 19,0-19,3%. Для изучения влияния этих факторов на интенсификацию восстановления окислов марганца и кремния в печи Таммана в графитовых тиглях проведены лабораторные эксперименты по выявлению особенностей кинетических закономерностей процесса с участием в шихте пегматита. По кривым линиям «убыль веса – время»

рассчитывали степень восстановления. За 100% принимали теоретическую степень восстановления марганца, а уменьшение веса происходит там за счет образования СО. За время каждого опыта в течение 40 мин. степень восстановления шихты с пегматитом в количестве 10%, составила 85,3%, а опытной, 75,5%. Исходя из общих физико-химических положений теории металлургических процессов, можно полагать, что увеличение скорости и степени восстановления шихты с пегматитом обусловлено влиянием катионов натрия и калия на распад кислородных комплексов по поверхности активизированных этими металлами углеродистых восстановителей. В опытах [10] по восстановлению марганцевых концентратов использованы кокс из чистых газовых углей и коксы промотированные добавками $2\%\text{Na}_2\text{O} + 2\%\text{K}_2\text{O}$. Выявлено, что коксы, полученные с оксидами щелочных металлов лучше смачивают расплавы марганцевых концентратов и существенно ускоряют процессы восстановления марганцевых окислов по сравнению с обычным коксом. Опытные коксы, активизированные $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, имеют более развитую пористость, что также оказывает влияние на ускорение восстановительных процессов.

Таблица - Сравнительные технико-экономические показатели выплавки ферросиликомарганца МнС17 по действующей и опытной технологиям с применением пегматита

Показатели	за опытную кампанию		
	действующая технология	опытная технология	% изменения
Количество суток работы печи	9,0	9,0	
Производительность печи, баз.т/сутки	96,0	102,3	– 6,16
Среднее содержание марганца в сырье, %	43,91	43,87	-
Удельный расход шихтовых материалов, марганцевого сырья кг/баз.т	1885	1730	– 8,96
кварцита	382	257	– 32,72
кокса	454	420	8,02
известняка	43	-	-
пегматита	-	161	-
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/баз.т	4060	3820	– 5,91
Средний состав шлака, %			
MnO	21,2	22,2	– 4,72
SiO_2	50,3	48,6	– 3,38
CaO	13,5	11,7	– 13,33
MgO	2,2	1,0	54,55
Al_2O_3	8,5	10,2	+ 20,0
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	3,9	6,2	+ 58,7
Основность шлака $(\%\text{CaO} + \%\text{MgO})/\%\text{SiO}_2$	0,33	0,26	– 21,21
Основность шлака $\frac{\%\text{Na}_2\text{O} + \%\text{MgO} + \%\text{Na}_2\text{O} + \%\text{K}_2\text{O}}{\%\text{SiO}_2}$	0,39	0,388	-
Отношения в шлаке $\frac{\%\text{Na}_2\text{O} + \%\text{K}_2\text{O}}{\%\text{SiO}_2}$	0,078	0,128	
Кратность шлака	1,03	0,93	– 9,71
Извлечение элемента в сплав, %			
Mn	73,1	79,3	8,48
Si	43,8	48,4	10,50
P	80,8	88,1	9,03

Таким образом, в отличие от широко применяемых в металлургических процессах разжижителей (например, плавикового шпата) пегматит не только способствует снижению вязкости шлака и, как следствие, уменьшению потерь ферросиликомарганца с отвальным шлаком, но и, что не менее важно, активизирует процессы восстановления марганца и кремния. В конечном итоге пегматит в составе шихты повышает экономическую эффективность выплавки ферросиликомарганца, используемого, как отмечено выше, и в качестве восстановителя для выплавки среднеуглеродистого ферромарганца.

Выводы. Выполнено обобщение и анализ современной технологии выплавки наиболее крупнотоннажного в группе марганцевых ферросплавов - ферросиликомарганца, отмечена новизна разработанных и внедренных в производство на стадии переработки отвального печного шлака технологий извлечения металлоконцентрата (прошлакованных,

прометаллизированных шлакометаллических фракций), что снижает безвозвратные потери ферросиликомарганца с отвальным шлаком, используемого в строительной индустрии.

Проанализированы данные о влиянии вязкости оксидных (шлаковых) расплавов на скорость осаждения жидких «капель» сплава в жидкой среде (шлаке). Акцентируется внимание, что для повышения скорости осаждения формирующегося в ванне печи восстановленного сплава необходимо изыскивать пригодные для промышленной практики способы и материалы для разжижения шлака с учетом допустимого изменения его электропроводности.

Разработана, проведена в промышленной печи технология выплавки ферросиликомарганца с использованием в шихте пегматита – щелочного алюмосиликата. Установлено, что введение в шихту пегматита интенсифицирует восстановительные процессы в печи, снижает вязкость шлака и потерь сплава с отвальным шлаком.

Библиографический список

1. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия. – 1992. – 608 с.
2. Величко А.Г., Ду Юньшен, Гасик М.И. Исследование термодинамики восстановления закиси марганца силикомарганцем при получении среднеуглеродистого ферромарганца. // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015, № 4. – С. 34-37.
3. Куцин В.С., Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Дедов Ю.Б. Внедрение технологии сепарации шлака на Никопольском заводе ферросплавов / Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – 6 – С. 41-43.
4. Козин А.И., Бобкова О.С. К вопросу движения капель в жидких средах // Теория металлургических процессов. Сборник трудов ЦНИИ ЧМ им. И.П.Бардина. Институт новой металлургической технологии. Выпуск 74. М.: Металлургия. 1971. – С. 61-67.
5. Гасик М.И., Зубанов В.Т., Поляков О.И. О применении фундаментальных соотношений к расчету свойств металлических и оксидных ферросплавных расплавов // Интенсификация электроферросплавных процессов и повышения качества продукции. Днепропетровск: Промінь. 1985. – С. 17-18.
6. Левин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959, - 393 с.
7. Величко Б.Ф., Ткач Г.Д., Люборец И.И., Карманов Э.С. Снижение потерь металла со шлаками при выплавке марганцевых ферросплавов // Сталь, 1983, - № 5. – С. 8-9.
8. Ткач Г.Д., Кучер А.Г., Гасик М.И. Влияние окислов щелочных металлов на вязкость шлака при выплавке силикомарганца // Известия вузов. Черная металлургия. 1976. - № 10. – С. 68-69.
9. Ткач Г.Д., Кучер А.Г., Гасик М.И. Влияние добавок окислов щелочных металлов на кинетику восстановления марганца и кремния при выплавке силикомарганца. // Тезисы докладов Второй Республиканской научно-технической конференции ферросплавщиков Украины. май 1975. Днепропетровск, ДМетИ. 1975. – С. 12-13.
10. Гасик М.И., Кучер А.Г., Ткач Г.Д. Исследование процесса выплавки силикомарганца с использованием в шихту пегматита // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - . Наука, 1977. – С. 192-195.

Статья поступила 19 января 2015 года

УДК 544.312:544.35:669-404:669.1

А.В. РЕВЕНКО, О.А. РЕВЕНКО*

Энтропия компонентов металлургических расплавов

Представлено уточнение существующих теоретических положений об энтропии компонентов совершенных растворов, к которым относятся металлургические расплавы. Полученные результаты имеют значение для повышения точности термодинамических расчетов гетерогенных пирометаллургических процессов.

Представлено уточнення існуючих теоретичних положень про ентропію компонентів досконалих розчинів, до яких відносяться металургійні сплави. Отримані результати мають значення для підвищення точності термодинамічних розрахунків гетерогенних пірометалургійних процесів.

Presented by clarifying existing provisions of the theoretical component of the entropy of perfect solutions, which include steel melts. The results are set to improve the accuracy of thermodynamic calculations heterogeneous pyrometallurgical processes.

Вступление. К металлургическим расплавам относятся жидкие оксидные шлаки и металлические сплавы технологических процессов производства чугуна и стали. Как известно, термодинамика относит металлургические оксидные шлаки,

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_n A_n = \alpha_1 [A_1] + \alpha_2 [A_2] + \dots + \alpha_n [A_n], \quad (1)$$

где $A_1, A_2, \dots, A_n$ - совокупность простых веществ в исходном чистом состоянии; $[A_1], [A_2], \dots, [A_n]$ - совокупность компонентов раствора; $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ - стехиометрические

металлические сплавы и другие концентрированные расплавы к совершенным растворам.

Образование раствора из простых веществ можно в общем случае представить уравнением:

$$M_{A1} = M_{[A1]} = M_{\Sigma A1}; M_{A2} = M_{[A2]} = M_{\Sigma A2}; \dots; M_{An} = M_{[An]} = M_{\Sigma An}; \quad (2)$$

$$M_{A1} + M_{A2} + \dots + M_{An} = M_{[A1]} + M_{[A2]} + \dots + M_{[An]} = \sum_{n=1}^N M_{[An]} = M_X, \quad (3)$$

где $M_{A1}, M_{A2}, \dots, M_{An}$ - количества простых веществ в исходном состоянии, [моль];

$M_{[A1]}, M_{[A2]}, \dots, M_{[An]}$ - количества веществ в растворе X , [моль]; $M_{\Sigma A1}, M_{\Sigma A2}, \dots, M_{\Sigma An}$ - суммарные количества веществ в исходном состоянии и в растворе X , [моль];

$\sum_{n=1}^N M_{[An]}$ - сумма количеств N веществ в растворе X , [моль]; M_X - количество раствора X , [моль]. Мольные доли простых веществ в исходном состоянии ($g_{A1}, g_{A2}, \dots, g_{An}$) представлены как:

$$g_{A1} = (M_{A1} / M_{\Sigma A1}) = 1; g_{A2} = (M_{A2} / M_{\Sigma A2}) = 1; \dots; g_{An} = (M_{An} / M_{\Sigma An}) = 1. \quad (4)$$

Мольные доли N веществ в растворе X ($g_{[A1]}, g_{[A2]}, \dots, g_{[An]}$) можно представить в виде:

$$g_{[A1]} = (M_{[A1]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[A1]} / M_X; g_{[A2]} = (M_{[A2]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[A2]} / M_X; \dots; g_{[An]} = (M_{[An]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[An]} / M_X. \quad (5)$$

Выражение для константы равновесия (K_g) процесса (1) образования раствора X с учетом (4) будет иметь вид:

$$K_g = (g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n}) / (g_{A1}^{\alpha_1} \cdot g_{A2}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{An}^{\alpha_n}) = g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n} = \prod_{n=1}^N g_{[An]}^{\alpha_n}. \quad (6)$$

Логарифмирование этого выражения дает:

$$\ln K_g = \ln \prod_{n=1}^N g_{[An]}^{\alpha_n} = \ln (g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n}) = \alpha_1 \ln g_{[A1]} + \alpha_2 \ln g_{[A2]} + \dots + \alpha_n \ln g_{[An]} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} \quad (7)$$

*Ревенко Александр Владимирович, доцент Криворожского металлургического института, ГВУЗ «Криворожский национальный университет». к.т.н., Ревенко Ольга Александровна, студентка Национальной металлургической академии Украины. Рецензент, Гасик Михаил Иванович, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, академик НАНУ, д.т.н., профессор.

Изменение энтальпии при образовании раствора для процесса (1) определяется выражением

$$\Delta H_{cm} = \Delta G_{cm} + T\Delta S_{cm}, \quad (8)$$

где ΔH_{cm} - изменение энтальпии, Дж/моль;
 ΔG_{cm} - изменение энергии Гиббса, Дж/моль; ΔS_{cm} - изменение энтропии, Дж/(моль·К).

$$\ln K_g = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} = -\Delta G_{cm} / R_o T = -[\Delta S_{cm} - \Delta H_{cm} / T] / R_o. \quad (11)$$

Так как по определению для совершенных растворов $\Delta H_{cm} = 0$, то выражение (11) преобразуется к виду:

$$\ln K_g = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} = \Delta S_{cm} / R_o, \quad (12)$$

из которого следует:

$$\Delta S_{cm} = R_o \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]}. \quad (13)$$

При образовании совершенного раствора величину ΔS_{cm} можно представить как суммарный эффект внесения каждым компонентом доли связанной с ним $\Delta S_{[An]}$, т.е.:

$$S_{cm} = \Delta S_{cm} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An}. \quad (16)$$

Из выражения (16) с учетом (15) можно заключить, что с каждым компонентом совершенного раствора связана некоторая его полная энтропия ($S_{[An]}^X$):

$$S_{[An]}^X = S_{An} + \Delta S_{[An]}. \quad (17)$$

Исходя из статистического характера энтропии величину ΔS_{cm} следует рассматривать как изменение вероятностей термодинамических состояний раствора (ω) и его компонентов до смешения (ω_o):

$$\Delta S_{cm} = k \ln \left(\frac{\omega}{\omega_o} \right), \quad (18)$$

где k - константа Больцмана. В связи с неизменностью объема термодинамической системы при образовании совершенного раствора увеличение вероятности является следствием обмена местами между молекулами компонентов раствора. Это возрастание вероятности термодинамического состояния раствора соответствует числу возможных перестановок (D) между молекулами компонентов раствора:

$$D = \frac{\omega}{\omega_o}. \quad (19)$$

Так как для константы равновесия парциальных давлений газообразных компонентов рабочего тела K_p принято:

$$\Delta G = -R_o T \ln K_p, \quad (9)$$

где ΔG - изменение энергии Гиббса, Дж/моль, то для рассматриваемого раствора по аналогии с (9) соблазнительно принять:

$$\Delta G_{cm} = -R_o T \ln K_g. \quad (10)$$

Из выражений (7)...(10) можно получить:

$$\Delta S_{cm} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} = R_o \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]}. \quad (14)$$

Откуда имеем:

$$\Delta S_{[An]} = R_o \ln g_{[An]}. \quad (15)$$

Вследствие того, что $\Delta H_{cm} = 0$, основной тенденцией образования совершенного раствора является путь изменения энтропии S_{cm} . Поэтому величина энтропии S_{cm} в данном случае не является аддитивной величиной, зависящей только от энтропии компонентов раствора в исходном состоянии (S_{An}) с учетом их мольных долей, но также имеет составной частью ΔS_{cm} :

Так как молекулы разных компонентов раствора различны, то число перестановок выражается величиной:

$$D' = \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right), \quad (20)$$

где $[A_n]$ - в данном случае обозначает число молекул n -ного компонента раствора ($n = 1, 2, \dots, N$). Однако все молекулы каждого отдельного компонента одинаковы между собой и при их обмене своими местами новые состояния в системе не возникают. Число таких перестановок при образовании совершенного раствора составляет:

$$D'' = \prod_{n=1}^N ([A_n]!). \quad (21)$$

Тогда общее число возможных состояний рассматриваемой системы соответствует величине:

$$D = D' / D'' = \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right) / \prod_{n=1}^N ([A_n]!) \quad (22)$$

Выражение (18) с учетом (19)...(22) можно представить в виде:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \ln(D''/D') = -k \ln\left(\frac{\prod_{n=1}^N ([A_n]!)}{\left(\sum_{n=1}^N [A_n]!\right)}\right) = -k(\ln(\prod_{n=1}^N ([A_n]!)) - \ln(\sum_{n=1}^N [A_n]!)). \quad (23)$$

Далее преобразуем значения D' и D'' . Величину D'' представим в виде:

$$\ln\left(\prod_{n=1}^N ([A_n]!)\right) = \ln([A_1]![A_2]!\dots[A_n]!) = \ln([A_1]!) + \ln([A_2]!) + \dots + \ln([A_n]!). \quad (24)$$

Используя формулу Стирлинга: $\ln(Y!) = Y \ln Y - Y$ к выражению (24) можно получить, что:

$$\ln([A_n]!) = [A_n] \ln [A_n] - [A_n], \quad (25)$$

а также:

$$\ln\left(\sum_{n=1}^N [A_n]!\right) = \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right) \ln\left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right) - \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right) = \ln\left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)^{\left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)} - \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right). \quad (26)$$

В итоге выражение (24) будет иметь следующий вид:

$$\ln\left(\prod_{n=1}^N ([A_n]!)\right) = \sum_{n=1}^N ([A_n] \ln [A_n] - [A_n]) = \sum_{n=1}^N (\ln [A_n]^{[A_n]} - [A_n]). \quad (27)$$

С учетом (27) и (26) выражение (23) преобразуется к виду:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k(\ln([A_1]^{[A_1]}[A_2]^{[A_2]}\dots[A_n]^{[A_n]}) - \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right) - \ln\left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)^{\left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)} + \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)). \quad (28)$$

Приводя в (28) подобные члены можно перейти к виду:

$$\Delta S_{\text{см}} = -k([A_1] \ln [A_1] + [A_2] \ln [A_2] + \dots + [A_n] \ln [A_n] - \sum_{n=1}^N [A_n] \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n]\right)). \quad (29)$$

Используя число Авогадро (N_A , моль⁻¹), можно перейти от числа молекул компонентов раствора к их количествам:

$$[A_n] = N_A M_{[A_n]}. \quad (30)$$

При этом выражение (29) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= -kN_A (M_{[1]} \ln N_A M_{[1]} + M_{[2]} \ln N_A M_{[2]} + \dots + M_{[An]} \ln N_A M_{[An]} - \sum_{n=1}^N M_{[An]} \ln (N_A \sum_{n=1}^N M_{[An]})) = \\ &= -R_o \sum_{n=1}^N \frac{M_{[An]}}{\sum_{n=1}^N M_{[An]}} \ln \frac{N_A M_{[An]}}{N_A \sum_{n=1}^N M_{[An]}} = -R_o \sum_{n=1}^N \frac{M_{[An]}}{M_X} \ln \frac{M_{[An]}}{M_X}, \end{aligned} \quad (31)$$

где $R_o = kN_A$ - универсальная газовая константа, Дж/(моль·К). В соответствии с (3) и (5) можно (31) выразить через мольные доли:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R_o \sum_{n=1}^N g_{[An]} \ln g_{[An]}. \quad (32)$$

Следует отметить, что выражение (32), полученное для величины $\Delta S_{\text{см}}$ при образовании совершенных растворов, отличается от таковых,

$$S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см}} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} - R_o \sum_{n=1}^N g_{[An]} \ln g_{[An]} = \sum_{n=1}^N g_{[An]} (S_{An} - R_o \ln g_{[An]}) \quad (33)$$

Из выражения (33) следует, что для компонента $[A_n]$ изменение его энтропии $\Delta S_{[An]}$ при образовании совершенного раствора соответствует:

$$\Delta S_{[An]} = -R_o \ln g_{[An]}. \quad (34)$$

Сравнивая выражения (34) и (15) можно заключить, что абсолютная величина $\Delta S_{[An]}$ изменила свой знак. Рассматривая свойства

приведенных в существующей литературе, например [1, с. 103], [2, с.126], [3, с. 18-19]. В указанных источниках утеряна величина M_X перед знаком натурального логарифма. Для энтропии совершенного раствора $S_{\text{см}}$ из выражений (12) - (16) и (32) можно получить:

величины $g_{[An]}$ следует отметить, что диапазон ее численных значений располагается интервале $[0, \dots, 1]$. При этом численные значения логарифма величины $g_{[An]} \leq 0$. Поэтому в формуле (15) величина $\Delta S_{[An]}$ является сугубо отрицательной, а в формуле (34) – сугубо положительной и свидетельствует, что при образовании совершенного раствора полная

энтропия компонентов ($S_{[An]}^X$) становится больше их энтропии в исходном состоянии:

$$S_{[An]}^X = S_{An} + \Delta S_{[An]} = S_{An} - R_o \ln g_{[An]}. \quad (35)$$

Таким образом, выражение (35) согласуется с существующими теоретическими положениями понимания фундаментального понятия энтропии.

Совершенные растворы образуются компонентами, которые обладают близостью свойств, без теплового эффекта и без изменения объема. При калориметрических измерениях энтропия (dS) рассматривается как величина отношения количества подведенного тепла (δQ) к абсолютной температуре (T) системы:

$$dS = \delta Q / T. \quad (36)$$

Подведенное к системе тепло в общем случае расходуется на увеличение внутренней энергии (dU) системы и совершения работы (dW). При этом изменение внутренней энергии системы определяется произведением ее теплоемкости (C_V) на изменение температуры (dT):

$$dU = C_V dT. \quad (37)$$

Величина совершенной системой работы в данном случае выражается произведением давления (p) на изменение объема (dV):

$$dW = p dV. \quad (38)$$

Тогда:

$$\delta Q = dU + dW = C_V dT + p dV. \quad (39)$$

Так как при образовании совершенного раствора $dV = 0$, то $\delta Q = C_V dT$ и, следовательно:

$$dS = \delta Q / T = C_V dT / T. \quad (40)$$

Откуда можно получить:

$$\frac{dS}{dT} = C_V / T. \quad (41)$$

Переходя к частным производным для энтропии компонентов совершенного раствора, получено:

$$\frac{\partial S_{[An]}^X}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (S_{An} - R_o \ln g_{[An]}) = \frac{\partial S_{An}}{\partial T} = C_{V/An} / T. \quad (42)$$

При переходе к стандартным условиям можно заключить, что величина энтропии компонентов совершенного раствора будет соответствовать их стандартным значениям в исходном чистом состоянии:

$$S_{An} = S_{An}^o. \quad (43)$$

Таким образом, представленные рассуждения уточняют существующие теоретические положения об изменении энтропии термодинамической системы при образовании совершенных растворов, а также энтропии компонентов металлургических расплавов, соответствующих физико-химической модели совершенных растворов, согласно которой это обусловлено близостью свойств их компонентов, протеканием процессов без теплового эффекта и без изменения объема системы. Столь подробные выкладки математических преобразований продиктованы соображениями исключения повторения неточностей, допущенных в [1, с. 103], [2, с.126], [3, с. 18-19]. Полученные результаты имеют значение для повышения точности термодинамических расчетов гетерогенных пирометаллургических процессов.

Библиографический список

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.- Учебник для вузов.- Изд. 3-е, перераб. и доп.- М.: Металлургия, 1976.- 544 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.- Учебник для вузов.- Изд. 4-е, перераб. и доп.- М.: Металлургия, 1987.- 688 с.
3. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев.- М.: Наука, 1982.- 264 с.

Статья поступила 25 ноября 2014 года

УДК:669.094.22:669.26:544.3

А.М.Гришин, В.К.Симонов, И.С.Щеглова*

Термодинамика и некоторые особенности кинетики комплексного восстановления Cr_2O_3 в отсутствие расплавов

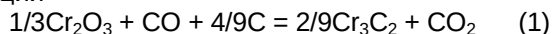
Представлены результаты термодинамического анализа углетермического и газовой-углетермического восстановления Cr_2O_3 в области температур, исключающих расплавление шихты. На базе оригинальной методики расчетным путем определены температура перехода от газового к комплексному восстановлению оксида хрома и равновесный состав газовой фазы процесса восстановления при вариации условий реализации его. Выдвинуты представления о причинах несоответствия кинетических закономерностей отдельных звеньев процесса термодинамическим предпосылкам их развития.

Представлені результати термодинамічного аналізу вуглетермічного та газово-вуглетермічного відновлення Cr_2O_3 в межах температур, виключаючи розплавлення шихти. На базі оригінальної методики розрахунковим шляхом визначені температури переходу від газового до комплексного відновлення оксиду хрому та врівноваженого змісту газовой фазы процесу відновлення при варіації умов його реалізації. Видвинуті припущення про причини невідповідності кінетичних закономірностей окремих ланцюгів процесу термодинамічним перевагам їх розвитку.

This work represents the results of thermodynamic analysis of carbothermic and gas-carbothermic reduction of Cr_2O_3 at the temperature, excluding charge melting. On the basis of the original method by calculation it was determined the temperature of transition from gas to complex chromium oxide reduction and the equilibrium composition of the gas phase of the reduction process at various conditions of its implementation. Ideas were proposed about the causes of non-compliance of the individual stages of kinetics to thermodynamic prerequisites of their development.

Вступление. Перспективность извлечения хрома из рудных материалов путем газовой-углетермического восстановления при умеренных температурах показана рядом исследований различных авторов (напр.[1-5]). И все же для технологической реализации этого процесса требуется дальнейшая физико-химическая разработка, важной составной частью которой является термодинамический анализ реагирующей системы.

Газово-углетермическое восстановление Cr_2O_3 с участием монооксида углерода, как и чистая углетермия, на первом этапе процесса может быть представлено совокупностью реакций



Для описания звена (1) избран вариант, отражающий присутствие $\text{C}_{\text{тв}}$ в условиях равновесия. Представленная система образована тремя компонентами (К) и содержит четыре фазы (Ф). Она обладает, согласно правила фаз: $\text{C}=\text{K}+2-\text{Ф}$, одной степенью свободы (С). При фиксированном давлении углеродсодержащих газов ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2} = \alpha$) равновесие наступает в условиях единственной, вполне определенной температуры (T_p). Определить ее можно на базе

констант равновесия реакций (1) и (2). Последняя из них может быть представлена в виде

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{K_1}, \text{ поскольку } K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

$$\text{Значит } P_{\text{CO}} = K_1 \cdot K_2$$

Представив константу равновесия звена (1) в

форме $K_1 = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})}{P_{\text{CO}}}$ получим соотношение

$$P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{(1 + K_1)}$$

Приравняв между собой оба выражения P_{CO} , получим уравнение, позволяющее рассчитать термодинамически разрешенную температуру начала углетермического либо газовой-углетермического восстановления Cr_2O_3 в потоке СО (T_p):

$$\alpha = K_1 \cdot K_2 \cdot (1 + K_1) \quad (3)$$

Определить величину T_p при различных значениях α позволяет представленное нами ранее[6,7] уравнение

$$\alpha = \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right) \cdot \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)\right], \quad (4)$$

где a_i и b_i – численные значения коэффициентов в выражениях температурной

*Гришин Александр Михайлович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,

Симонов Виталий Константинович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,

Щеглова Ирина Сергеевна, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.х.н.

Рецензент, Гасик Михаил Иванович, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, академик НАНУ, д.т.н., профессор.

зависимости $\ln K_p$ для звеньев (1) и (2) соответственно. Результаты расчета, выполненного с помощью программы HSC Chemistry 5.1, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Термодинамически разрешенные температуры начала углетермического и комплексного восстановления Cr_2O_3

Вид восстановления	$\alpha^*)$	$\beta^*)$	Температура T_p этапов восстановления	
			$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_3C_2$	$Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$
Углетермия чистая и в потоке CO	1	-	1391,56	1581,42
	0.75	-	1372,63	1559,13
	0.5	-	1346,90	1528,86
	0.25	-	1304,81	1479,56
Комплексное с участием H_2	0.75	0.25	1372,55	1559,14
	0.5	0.5	1346,78	1528,83
	0.25	0.75	1304,89	1479,43

$\alpha^*)$ – сумма парциальных давлений CO и CO_2 ; $\beta^*)$ – сумма парциальных давлений H_2 и H_2O .

Определить равновесный состав газовой фазы в реакции (1) при температурах $T \leq T_p$ позволяют полученные ранее соотношения

$$P_{CO} = \alpha / (1 + K_1) \text{ и } P_{CO_2} = \alpha - P_{CO}.$$

Для расчета равновесий реакции (2) преобразуем константу равновесия ее следующим образом

$$K_2 = \frac{X^2}{(\alpha - X)}, \text{ откуда } X^2 + K_2 \cdot X - K_2 \cdot \alpha = 0 \quad (5)$$

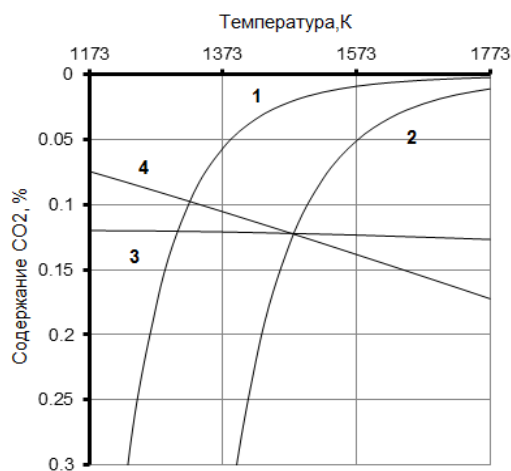
Часть результатов выполненного расчета с вариациями уровня α графически

иллюстрируется рисунком 1. В области температур превышающих T_p свободный углерод неустойчив и в условиях равновесия анализируемой системы не участвует. Поэтому звено (1) следует представить следующим образом:

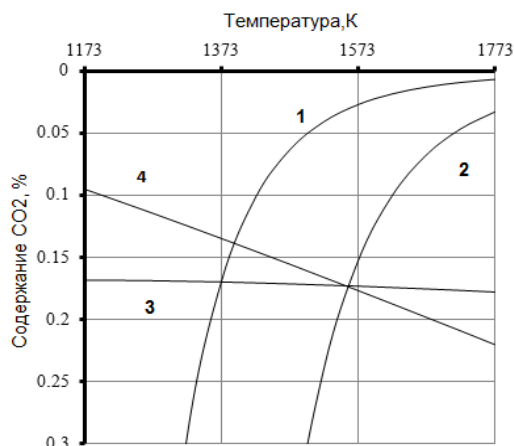


Расчет равновесного состава газовой фазы осуществляется на основе уравнения, полученного путем следующих преобразований:

$$K_6 = P_{CO_2}^{13/9} / P_{CO}^{17/9} = \frac{(\alpha - X)^{13/9}}{X^{17/9}} \text{ или } K_6^{9/13} = \frac{(\alpha - X)}{X^{17/13}}$$



(а)



(б)

Рисунок 1 - Равновесный состав газовой фазы в системе Cr – O – C при $\alpha = 0,25$ (а) и $\alpha = 0,75$ (б): 1 – углекислотная газификация $Cr_{тв}$; 2 – углекислотная газификация Cr_3C_2 ; 3 - восстановление Cr_2O_3 до Cr_3C_2 ; 4 - восстановление Cr_2O_3 до Cr_7C_3 .

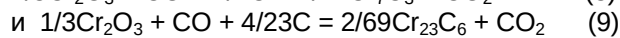
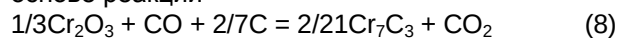
Равновесный состав газа находим на базе уравнения

$$X + K_8^{9/13} \cdot X^{17/13} - \alpha = 0 \quad (7)$$

Результаты выполненного расчета отражены на рисунке 1.

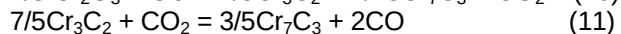
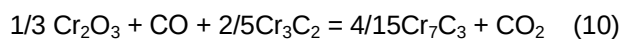
Следует отметить, что наряду со стабильным карбидом Cr_3C_2 возможно появление метастабильных карбидов Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$. Начальные температуры возможного

образования их были определены нами на основе реакций



Они составили при $\alpha = 1$ 1413 и 1453 К соответственно.

Начало второго этапа процесса, в котором твердым восстановителем служит карбид Cr_3C_2 , описывается реакциями



Характер и последовательность преобразований, обеспечивающих возможность определения уровня T_p в условиях различных α , не отличаются от принятых ранее. А именно

$$K_{10} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \quad \text{откуда} \quad P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_{10}}.$$

$$K_{11} = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_{11} = P_{\text{CO}} / K_{10}.$$

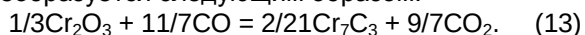
Следовательно, $P_{\text{CO}} = K_{10} \cdot K_{11}$.

Приравняв между собой два выражения равновесного давления монооксида углерода, получим расчетное уравнение

$$\alpha = K_{10} \cdot K_{11} (1 + K_{10}). \quad (12)$$

Результаты расчета, выполненного на базе выражения (4) при соответствующей корректировке коэффициентов a_i и b_i , отражены в таблице 1.

Равновесный состав газовой фазы в реакции (10) при $T \leq T_p$ и в реакции (11) при любой требуемой температуре определяется на основе соотношений, приведенных ранее в связи со звеньями (1) и (2). Поскольку превышение температуры над уровнем T_p приводит к нестабильности Cr_3C_2 и карбид приобретает свойства твердого восстановителя, реакция (10) преобразуется следующим образом:



Представив константу равновесия последней в форме

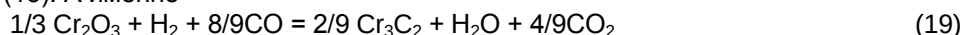
$$K_{13} = P_{\text{CO}_2}^{9/7} / P_{\text{CO}}^{11/7} = \frac{\alpha - X^{9/7}}{X^{11/7}} \quad \text{прейдем к}$$

уравнению

$$X + K_{13}^{7/9} \cdot X^{11/9} - \alpha = 0, \quad (14)$$

где индексы c_i и d_i отвечают численным значениям соответствующих величин в температурных зависимостях $\ln K_p = f(T)$. Найденные значения T_p в условиях различных α отражены в таблице 1. Они совпадают с установленными ранее, так как равновесие всей совокупности звеньев, включающих реакции (1) и (2), безвариантно в условиях фиксированной величины α .

Равновесный состав газа рассматриваемой системы при T_p наиболее просто определяется на основе реакций (1) и (15). А именно



Она является производной от независимых реакций (6) и (16), что позволяет осуществить следующие преобразования:

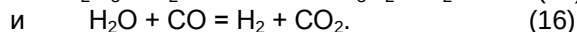
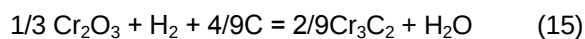
$$K_{19} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}^{4/9}}{P_{\text{CO}}^{8/9}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_{19} \cdot \frac{P_{\text{CO}}^{8/9}}{P_{\text{CO}_2}^{4/9}} = A; \quad \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta - P_{\text{H}_2\text{O}}} = A, \quad \text{откуда} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\beta \cdot A}{1 + A}$$

Используя полученные ранее величины P_{CO} и P_{CO_2} , а также температурную зависимость $\ln K_{19}$, найдем равновесные значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} при

где $X = P_{\text{CO}}$ и $(\alpha - X) = P_{\text{CO}_2}$.

Результаты расчета равновесия иллюстрируются рисунком 1.

Первый этап комплексного восстановления оксида хрома в потоке H_2 либо смеси $\text{H}_2 - \text{CO}$ описывается системой реакций (1), (2),



Последняя из них в совокупности со звеном (2) позволяет адекватно описать паровую газификацию $\text{C}_{\text{ТВ}}$, особенность которой состоит в образовании наряду с водородом смеси $\text{CO} - \text{CO}_2$. Соотношение равновесных давлений моно- и диоксида углерода зависит от температуры, давления и состава газового потока, поступающего в рабочее пространство.

Расчет температуры начала восстановления Cr_2O_3 (T_p) с участием водорода выполнен, как и прежде, при суммарном давлении реакционноспособных газов $P_{\Sigma}=1$ (в относительных единицах) и обозначенных $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$, $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \alpha = \beta$. Преобразованию подверглась константа равновесия реакции (16):

$$K_{16} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) / \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) = \frac{K_1}{K_{15}} \quad \text{или} \quad K_1 = K_{15} \cdot K_{16}$$

Учитывая ранее полученное соотношение (3), получим расчетное уравнение

$$\alpha = K_2 \cdot K_{15} \cdot K_{16} (1 + K_1). \quad (17)$$

Оно позволяет определить температуру начала комплексного восстановления Cr_2O_3 с участием водорода на этапе образования карбида Cr_3C_2 :

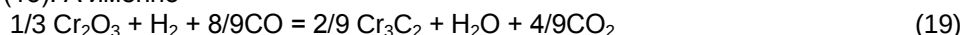
$$\alpha = \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T}\right) \cdot \exp\left(c_0 + \frac{c_1}{T}\right) \cdot \exp\left(d_0 + \frac{d_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)\right] \quad (18)$$

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \quad \text{откуда} \quad P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_1}$$

$$K_{15} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\beta - P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}} \quad \text{или} \quad P_{\text{H}_2} = \frac{\beta}{1 + K_{15}} = \frac{1 - \alpha}{1 + K_{15}}$$

Эти же уравнения позволяют установить равновесный состав газовой фазы реакций (1) и (15) в области температур ниже T_p .

В области повышенных температур, где свободный углерод нестабилен, звено газового восстановления описывается реакцией



Она является производной от независимых реакций (6) и (16), что позволяет осуществить следующие преобразования:

$$K_{19} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}^{4/9}}{P_{\text{CO}}^{8/9}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_{19} \cdot \frac{P_{\text{CO}}^{8/9}}{P_{\text{CO}_2}^{4/9}} = A; \quad \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta - P_{\text{H}_2\text{O}}} = A, \quad \text{откуда} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\beta \cdot A}{1 + A}$$

Используя полученные ранее величины P_{CO} и P_{CO_2} , а также температурную зависимость $\ln K_{19}$, найдем равновесные значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} при

различных соотношениях α/β в условиях $P_{\Sigma}=1$. Результаты выполненных расчетов отчасти показаны на рисунке 2.

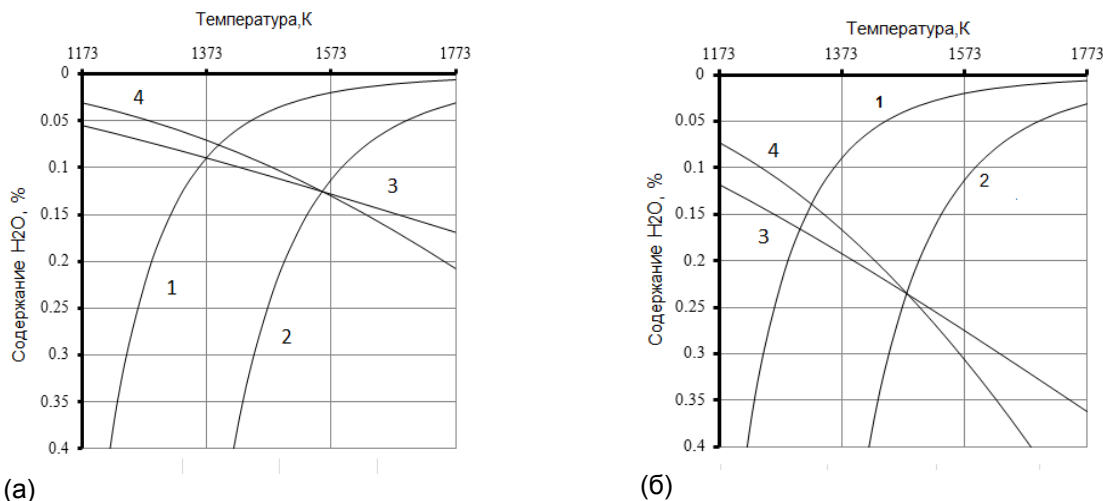


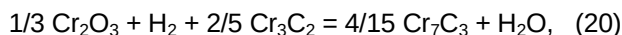
Рисунок 2 - Равновесный состав газовой фазы в системе $Cr - O - C - H$ при $\beta = 0,25$ (а) и $\beta = 0,75$ (б):
1 – газификация $C + H_2O$; 2 – газификация $Cr_3C_2 + H_2O$; 3 - восстановление Cr_2O_3 до Cr_3C_2 ; 4 - восстановление Cr_2O_3 до Cr_7C_3 .

Расчет равновесия реакции (2) в температурном диапазоне настоящих исследований был рассмотрен ранее. Газификация $C_{тв}$ водяным паром сопровождается образованием, наряду с водородом, смеси $CO - CO_2$, соотношение которых зависит от ряда условий организации процесса. Поэтому реакцию паровой газификации углерода целесообразно рассматривать как производную от звеньев (2) и (16). Из выражения константы равновесия последней следует

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{16} \cdot P_{CO}} = B; \text{ или } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = B,$$

откуда $P_{H_2O} = \frac{B \cdot \beta}{1+B}$ и $P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$

В условиях фиксированных значений T , P_{Σ} и α/β рассматриваемая система безвариантна. Результаты расчета, выполненные с вариациями T и α/β иллюстрируются рисунком 2. Температуру начала второго этапа комплексного восстановления оксида хрома с участием водорода ($Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$) определяет равновесие совокупности реакций (10), (11) и



а также реакция (16).

Сочетание звеньев (2) и (16) позволяет адекватно описать сложный процесс паровой газификации карбида Cr_3C_2 .

Путь расчета величины T_p не отличается от реализованного выше. А именно

$$K_{16} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = \frac{K_{10}}{K_{20}} \text{ или } K_{10} = K_{16} \cdot K_{20}$$

Одновременно

$$K_{11} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{K_{10}} \cdot P_{CO} = K_{10} \cdot K_{11} \text{ и } K_{10} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}}; P_{CO} = \frac{\alpha}{1+K_{10}}$$

Приравняв между собой два выражения равновесного давления монооксида углерода, получим расчетное уравнение

$$\alpha = K_{11} \cdot K_{16} \cdot K_{20} (1 + K_{10}) \quad (21)$$

Величина T_p при различных соотношениях α/β была определена на основе соотношения подобного (4) с использованием необходимых термодимических сведений. Результаты выполненного расчета представлены в табл. 1.

Равновесный состав газовой фазы в реакции (10) можно найти с помощью приведенных выше соотношений:

$$P_{CO} = \frac{\alpha}{1+K_{10}} \text{ и } P_{CO_2} = \alpha - P_{CO}.$$

Сходные уравнения получим для звена (20):

$$K_{20} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\beta - P_{H_2}}{P_{H_2}}, \text{ откуда } P_{H_2} = \frac{\beta}{1+K_{20}} \text{ и } P_{H_2O} = \beta - P_{H_2}.$$

В температурном диапазоне настоящих исследований равновесные давления углеродсодержащих газов звена (11) найдем с помощью уравнения, аналогичного приведенному ранее (см.(5)). Оно приобретает вид:

$$X^2 + K_{11} \cdot X - K_{11} \cdot \alpha = 0 \quad (22)$$

Как и прежде $X = P_{CO}$, а $P_{CO_2} = \alpha - X$

Подход к определению равновесного состава газовой фазы паровой газификации карбида Cr_3C_2 также не отличается от представленного выше. При этом, естественно, равновесные давления CO и CO_2 должны отвечать реакции (11), что приводит к выражению

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{16} \cdot P_{CO}} = C \text{ или } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = C.$$

$$\text{Значит } P_{H_2O} = \frac{\beta \cdot C}{1 + C} \text{ и } P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$$

Совокупность результатов выполненных расчетов при некоторых соотношениях α/β представлены на рисунке 2.

Сопоставление расчетных величин T_p свидетельствует о том, что ввод H_2 в газовый поток не изменяет термодинамически разрешенную величину температуры начала углетермического и комплексного восстановления Cr_2O_3 в потоке CO . Это связано со значительно меньшей химической прочностью молекул CO_2 сравнительно с H_2O . Такое соотношение способствует вовлечению $C_{тв.}$ диоксидом углерода в восстановление Cr_2O_3 до начала газификации углерода водяным паром. Существенно, что вопреки термодинамическим преимуществам CO_2 , присутствие водорода и образование H_2O форсирует комплексное восстановление оксида хрома (см. напр.[8,9]). В определенной мере такой эффект обусловлен повышенной скоростью восстановления Cr_2O_3 водородом (рис.3). Но преобладающая роль принадлежит кинетическим преимуществам паровой газификации $C_{тв.}$ по сравнению с углекислотной газификацией его.

Указанные реакции принадлежат к числу гетерогенных, в которых важную, а зачастую и определяющую роль играют адсорбционно-химические взаимодействия. Особенности развития их были исследованы и проанализированы нами ранее [8,9]. Установлено, в частности, что как суммарная, так и химическая адсорбция молекул H_2O на

поверхности различных форм $C_{тв.}$ намного превышает адсорбцию молекул CO_2 . Указанные различия особенно велики в уровне хемосорбции этих газов.

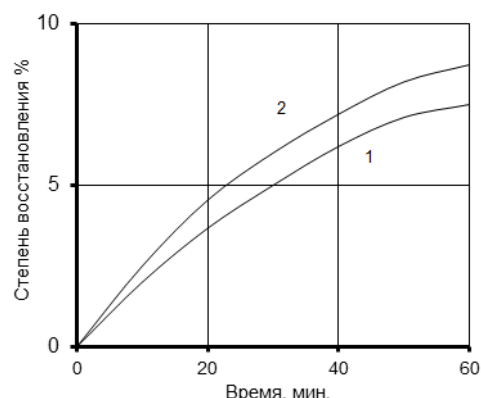


Рисунок 3 - Кинетика восстановления Cr_2O_3 монооксидом углерода (1) и водородом (2) при 1623K

Известно, что диффузионный газообмен в системе $H_2 - H_2O$ при различных механизмах его протекает существенно быстрее, чем в системе более тяжелых газов $CO - CO_2$. Преимущества легких водородсодержащих газов сохраняются в системе сложного состава с участием моно- и диоксида углерода. Влияние диффузионного газообмена исключается при газохроматографическом измерении скорости поверхностных гетерогенных реакций. Результаты таких исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Скорость поверхностных реакций взаимодействия CO_2 и H_2O с $C_{тв.}$

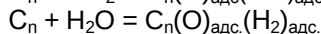
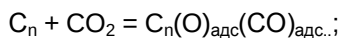
Вид $C_{тв.}$	Температура, К	Реакционный газ	Скорость газификации $C_{тв.}$, %/с
Графит	1223	CO_2	0,044
		H_2O	0,110
	1273	CO_2	0,060
		H_2O	0,206
Древ. уголь	1223	CO_2	0,308
		H_2O	0,605
	1273	CO_2	0,431
		H_2O	1,460

Совокупность полученных нами экспериментальных данных и литературных

сведений была проанализирована на базе представлений, развитых авторами [10,11].

Согласно этим представлениям углекислотная и паровая газификация $C_{\text{ТВ}}$ включает систему следующих этапов:

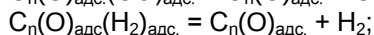
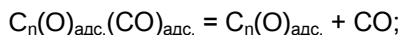
I – образование поверхностных адсорбционных комплексов



Образование последних предпочтительно, т.к. энергия химических связей в молекулах H_2O значительно уступает ее величине в молекулах CO_2 .

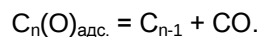
Согласно сведениям [12] в связях Н – О и С = О эта энергия составляет 467,60 и 707,79 кДж/моль соответственно;

II – десорбция СО и H_2 с поверхности $C_{\text{ТВ}}$, что не связано с разрушением структуры углеродистого материала и не требует значительных энергетических затрат:



III – выделение СО в газовую фазу, что связано с изъятием атомов углерода из его кристаллической решетки и существенными затратами энергии. При этом обе

рассматриваемые реакции находятся в идентичных условиях



Вывод. Изложенное позволяет заключить, что скоростные преимущества в адсорбционно-химическом звене паровой газификации $C_{\text{ТВ}}$ связаны главным образом с первым этапом рассматриваемого процесса.

Дополнительная ценная информация об окислительной газификации $C_{\text{ТВ}}$ была получена нами в результате опытов, проведенных в потоке смеси $CO_2 - H_2O$. Оказалось, что сумма скоростей реакций, отдельно проведенных в потоке диоксида углерода и водяного пара, уступает скорости процесса с участием смеси этих окислителей. Такая неаддитивность полученных данных связана с развитием реакции



Регенерируемый в ходе последней водяной пар обеспечивает скоростные преимущества паровой газификации $C_{\text{ТВ}}$ по сравнению с взаимодействием С + CO_2 , участвуя в реализации процесса как прямо, так и косвенно – через реакцию (23).

Библиографический список

1. Кинетика комбинированного восстановления оксидных систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni / А.А. Попов, П.Н. Острик, А.Н. Попов и др. // Известия вузов. Черная металлургия.- 1987.-№8.- С. 1-4.
2. Острик П.Н., Гасик М.М., Пирог В.Д. Металлургия губчатых и порошковых лигатур. Киев: Техніка, 1992. 128с.
3. Золотарева В.В., Симонов В.К., Власенко В.Н. Кинетика и механизм восстановления хрома из оксидных фаз в отсутствие расплавов// Металлургическая и горнорудная промышленность.-1999.-№4.- С. 43-45.
4. Симонов В.К., Власенко В.Н., Гришин А.М. Исследование возможностей интенсификации углетермического и комплексного восстановления Cr_2O_3 химико-каталитическим методом// Теория и практика металлургии.-2002.-№3.-С. 6-11.
5. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon Part 1// Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes, Vol. 2013, № 6. 2013 С. 425-429, Part 2. № 6. 2013 С. 430-434.
6. Теорія металургійних процесів/В.Б.Охотський, О.Л.Костюлов, В.К. Симонов та ін.-К.:ІЗМН, 1997.- 512с.
7. Симонов В.К., Гришин А.М., Иващенко В.П. Расчеты по теории процессов восстановления/ Учебное пособие.- Днепропетровск: НМетАУ. 2006.-48с.
8. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. О несоответствии кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам реакций газификации углерода H_2O и CO_2 // Известия вузов. Черная металлургия.-2014.-№7.-С.64-67.
9. Гришин А.М., Симонов В.К., Щеглова И.С. Кинетика и механизм окислительной газификации углерода с участием H_2O и CO_2 // Теория и практика металлургии.-2013.-№3-4.-С.68-71.
10. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов.-М.: Металлургиздат, 1956.-515с.
11. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов.Ч.1.- Свердловск: Металлургиздат, 1962.-671с.
12. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Е. Теоретические основы химии угля М.:МГорУ,2003.- 536с.

Статья поступила 02 февраля 2015 года

УДК 669.786:621.74.042

Г.Н. Трегубенко*

Эффект дополнительного карбонитридного упрочнения низколегированных сталей с использованием центробежной разливки

Определено влияние центробежной разливки на содержание азота в низколегированной стали. Разработана эффективная технология карбонитридного упрочнения центробежнолитой электростали, при которой экономится значительное количество азотсодержащих легирующих материалов.

Розраховано вплив центробіжної розливки на вміст азоту у низьколегованій сталі. Розроблена ефективна технологія карбонитридного зміцнення центробіжнолитої електросталі, при якій економиться значна кількість азотовмісних легуючих матеріалів.

A significant effect of centrifugal casting on the nitrogen content in the low-alloy of steel. The effective technology of electric steel centrifugal carbonitride hardening at which saves a considerable amount of nitrogen-containing alloy materials.

Постановка проблемы в общем виде.

К трубам из стали 10ХСНД предъявляются высокие требования по уровню механических свойств, в том числе и при низких температурах. Задачей освоения промышленного производства центробежнолитых труб из низколегированной электростали 10ХСНД является разработка технологических приемов, обеспечивающих достижение такого же уровня механических свойств, какой предъявляется к горячекатаному прокату в соответствии с ГОСТ 19281-89 «Прокат из стали повышенной прочности».

Анализ последних исследований и публикаций. В работе [1] было исследовано влияние карбонитридного упрочнения и термической обработки на структуру и механические свойства центробежнолитых труб из низколегированной электростали 10ХСНД. Установлено, что комплексное микролегирование титаном, алюминием и азотом в сочетании с термической обработкой обеспечивает значительное улучшение однородности зеренной структуры, измельчение зерна, повышение уровня механических свойств, в том числе и при низких температурах.

Постановка задачи. С целью разработки эффективной технологии карбонитридного упрочнения металла толстостенных труб было изучено поведение азота при выплавке и центробежной отливке низколегированной электростали 10ХСНД, комплексно микролегированной азотом, титаном и алюминием.

Изложение основного материала исследования. Выплавку стали проводили в электродуговой печи типа ДСП-3 по технической инструкции ТИ ТЛЦ 8-03 со следующими особенностями. Микролегирование азотом осуществляли азотированным феррохромом

марки ФХ600Н (~ 0,35 кг/т) или азотсодержащей лигатурой на основе ферросиликомарганца СМн17 (~ 1 кг/т), которые присаживали в ванну вместе с ферросплавами после удаления из печи шлака окислительного процесса. На дно ковша перед выпуском металла задавали силикокальций (~ 15 кг на плавку) и алюминий на штанге (~ 1 кг/т). Ферротитан ФТи 70 присаживали на струю при выпуске по заполнению ~ 1/4 ковша. Отливку труб из стали 10ХСНД с карбонитридным упрочнением производили по действующей технологии на центробежной машине ЦЛ-117.

Анализ содержания азота в металле проводили в образцах, отобранных из печи до и после ввода его в ванну, в ковшевой пробе и в темплетях от труб по сечению стенки на наружной и внутренней поверхностях и в ее центре (см. табл. 1 и рис.1, 2). Всего было проанализировано 25 плавок стали 10ХСНД с карбонитридным упрочнением и пять труб без дополнительного микролегирования азотом, титаном и алюминием – по две трубы из стали St52 и E355, а также одна из стали 10ХСНД. В ходе эксперимента впервые был обнаружен эффект дополнительного значительного насыщения низколегированной стали азотом в процессе заливки металла в кокиль центробежной машины (табл.1 и рис.1,2). Рассматривая наблюдающийся эффект повышения содержания азота в металле в процессе разливки, можно утверждать, что это связано с взаимодействием воздуха с относительно тонкой пленкой жидкой стали, в которую преобразуется струя металла, поступающего из заливочной горловины и далее по всей длине кокиля, которая протекает по реакции:

*Трегубенко Геннадий Николаевич, профессор Национальной металлургической академии, д.т.н.

Рецензент, Чернятевич Анатолий Григорьевич, зав. отд. Института черной металлургии НАН Украины, д.т.н., профессор.



Связано это с тем, что растворимость азота в жидкой стали при температуре разливки составляет ~ 0,050% мас., то есть превышает его среднюю концентрацию в ковшевом металле в 2,5–3 раза. Из-за постоянно возобновляемой поверхности контакта воздуха с поступающими в машину относительно небольшими порциями металла процесс поглощения сталью азота из

воздуха протекает достаточно интенсивно. Это наблюдается и в сталях без карбонитридного упрочнения и, соответственно, без их дополнительного легирования азотом (табл.1), но без наличия сильных нитридообразующих элементов (титана и алюминия) не обеспечивается значительное улучшение однородности зеренной структуры, измельчение зерна и улучшение механических свойств.

Таблица 1- Изменение содержания азота в электростали в ходе выплавки и по сечению стенки центробежнолитой трубы

Марка стали	Количество плавов	Содержание азота, % мас. ¹⁾					
		После кипа	После введения азота	В ковше	По сечению трубы		
					Наружный слой	Середина	Внутренний слой
10ХСНД ²⁾	25	<u>0,010</u> 0,008-0,012	<u>0,0115</u> 0,010-0,013	<u>0,013</u> 0,010-0,018	<u>0,017</u> 0,015-0,022	<u>0,020</u> 0,017-0,022	<u>0,025</u> 0,021-0,030
10ХСНД ³⁾	1	-	-	-	0,015	0,017	0,025
St 52 ³⁾	2	-	-	<u>0,010</u> 0,008-0,012	<u>0,0125</u> 0,012-0,013	<u>0,015</u> 0,014-0,016	<u>0,0255</u> 0,021-0,030
E 355 ³⁾	2	-	-	<u>0,0095</u> 0,009-0,010	-	<u>0,0215</u> 0,020-0,023	-

Примечание: ¹⁾ – в числителе – среднее значение; в знаменателе — колебание по плавкам;

²⁾ – сталь с карбонитридным упрочнением;

³⁾ – сталь без карбонитридного упрочнения.

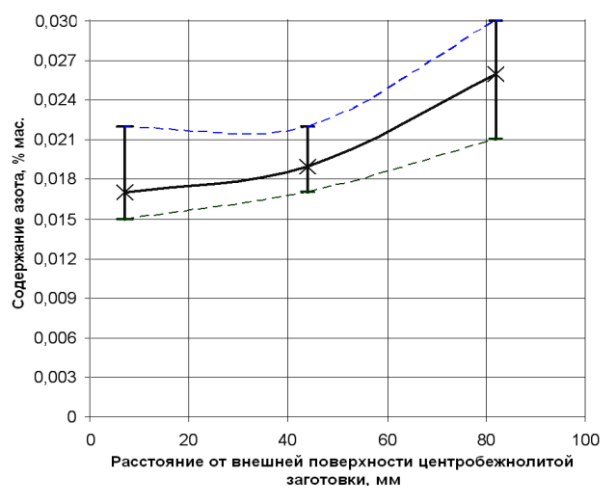


Рисунок 1 - Содержание азота по сечению стенки центробежнолитой трубы из электростали 10ХСНД (25 плавов): --- - разброс значений; x – среднее значение.

При оптимальном вводе титана в азотсодержащую сталь обеспечивается образование необходимого количества мелкодисперсных карбонитридов, выступающих в роли инокуляторов при кристаллизации и определяющих формирование мелкозернистой

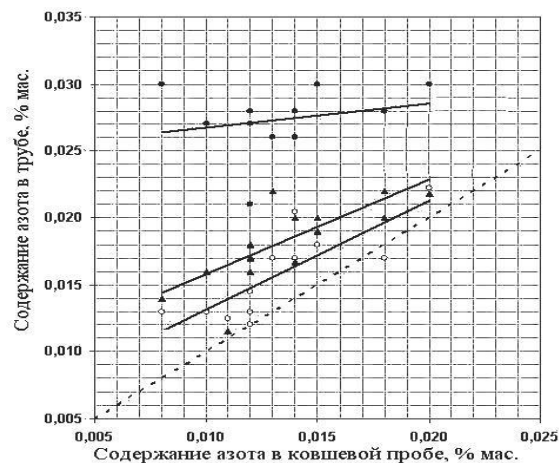


Рисунок 2 - Распределение азота по сечению стенки центробежнолитых труб из электростали 10ХСНД в зависимости от его содержания в ковше: • - внутренняя поверхность; ▲ - средняя зона; ○ - наружная поверхность; - - - - - условно идеальная зависимость распределения азота.

литой структуры [2,3], а нитриды алюминия формируются в твердом металле и являются ответственными за измельчение зерна стали при охлаждении центробежнолитой трубной заготовки и ее термической обработке. Для гарантированного связывания азота в нитриды и

получения мелкозернистой и беспористой структуры металла содержание титана в нем должно отвечать следующему требованию:

$$[Ti] \geq \frac{[N] - [N]^{\delta-Fes}}{0,29} \quad (2)$$

где $[N]^{\delta-Fes}$ – растворимость азота в δ -феррите при температуре солидус, которая при $P_{N_2} = 1$ ат. составляет для железа и низколегированных сталей $\sim 0,012$ % мас.; $[N]$ – фактическая концентрация азота в стали, % мас.; 0,29 – стехиометрический коэффициент азота и титана в нитриде. Расчеты по уравнению (2) показывают, что при содержании азота в

$$P_{N_2} \geq P_{вн} + P_{кап} + P_{\phi} = P_{атм} + 2\sigma/r + \rho_{ж}h(g + a_{цбл}) \quad (4)$$

где P_{N_2} – равновесное давление азота на фронте кристаллизации, атм.; $P_{вн}$ – внешнее давление газовой фазы (в наших условиях оно равноатмосферному давлению $P_{атм.}$), атм.; $P_{кап}$ и P_{ϕ} – соответственно, капиллярное и ферростатическое давление, атм.; σ – коэффициент поверхностного натяжения стали, Па·м; r – радиус газового зародыша, м; $\rho_{ж}$ – плотность жидкой стали, кг/м³; h – высота столба жидкого металла над зародышем газового пузырька, м; $a_{цбл}$ – центробежное ускорение, м/с². Эффект дополнительного насыщения азотом твердого раствора наблюдался при центробежной отливке нержавеющей стали 03X18ГАН4Л [4], содержание азота в которой получено на 0,020 – 0,030% мас. (10 – 15% отн.) выше растворимости в стационарных условиях. Это же иллюстрируется фиксацией в

стали 0,022 % мас. концентрация титана должна быть не менее 0,030%. Также в условиях центробежной разливки обеспечивается возможность фиксации в твердом растворе при кристаллизации стали избыточных концентраций азота по сравнению со статической разливкой благодаря добавлению динамического давления центробежных сил на металл ($P_{дин}^{N_2}$):

$$P_{дин}^{N_2} = \rho \cdot a \cdot h \quad (3)$$

где: a – центробежное ускорение, м/с²;
 ρ – плотность стали, кг/м³;
 h – высота столба жидкости, м.

центробежных отливках из стали St52 и E355 содержания азота 0,014 – 0,023% мас. (табл.1) без нарушения сплошности металла даже в отсутствие в стали титана.

Выводы. При разработке технологии карбонитридного упрочнения центробежнолитой электростали необходимо учитывать эффект значительного дополнительного насыщения азотом в процессе плавки и заливки металла во вращающийся кокиль. На основании полученных данных по исследованию поведения азота при центробежной разливке низколегированной электростали 10ХСНД, была разработана эффективная технология ее карбонитридного упрочнения и установлена возможность значительного снижения расхода дорогостоящих азотсодержащих материалов [5].

Библиографический список

1. Рабинович А.В. Исследование влияния карбонитридного упрочнения и термообработки на структуру и свойства центробежнолитых труб из стали 10ХСНД / А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, Г.А. Поляков и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность – 2013. - № 3. – С. 60-63.
2. Рабинович А.В. Теоретические основы и технология оптимального микролегирования электростали азотом, титаном и алюминием / А.В. Рабинович, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев и др. // 36. наукових праць «Сучасні проблеми металургії». Т. 7. – Дніпропетровськ: Системні технології, 2005. – С. 97-107.
3. Rabinovich A. New steels inoculated by Ti + Al + N / A. Rabinovich, G. Tregubenko, Yu. Bublikov e. a. // Advances in metallurgical processes and materials: proc. International conf. Vol. 2. – Dnipropetrovsk: Higher Metallurgical Education of Ukraine, 2007. – P. 161-167.
4. Венец Ю.С. Экономно-легированная никелем азотсодержащая коррозионностойкая аустенитная сталь / Ю.С. Венец, Г.Н. Трегубенко, М.И. Тарасьев, А.В. Рабинович // Вопросы атомной науки и техники. – 2000. – №4. – С. 149 – 152.
5. Пат. 94623 Україна, МПК (2006) C22C 29/02. Спосіб виробництва литих низьколегованих сталей з карбонітридним зміцненням / Проїдак Ю.С., Трегубенко Г.М., Поляков Г.А. та ін. - № u 201405168; Заявл. 16.05.2014; Опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.

Статья поступила 12 января 2015 года

УДК 622.785

М.М.Бойко*

Дослідження газодинаміки агломераційного процесу з використанням різних технологій попередньої підготовки шихтових матеріалів

Проведено дослідження газодинамічних характеристик шару, що спікається, з використанням різних технологій підготовки шихтових матеріалів: феритні суміші, накат палива та попередні огрудування. Встановлено, що накат палива та попередні огрудування дрібних фракцій покращують газодинамічні параметри агломерації. При цьому кращий ефект досягається застосуванням попереднього огрудування

Исследованы газодинамические характеристики спекаемого слоя при подготовке шихтовых материалов по различным технологиям: ферритные смеси, накат топлива и предварительное окомкование. Установлено, что накат топлива и предварительное окомкование мелких фракций улучшают газодинамические параметры агломерации. Лучший эффект достигается с применением предварительного окомкования.

Gas-dynamic characteristics of sintered layer during the preparation of charge materials on various technologies were investigated. Such as ferrite mixture, reel fuel and pre-balling. Established that the reel fuel and pre-balling of fine fractions improves the gas-dynamic parameters. In this pre-balling has the best effect.

Стан і актуальність проблеми. Швидкість спікання агломераційної шихти в значній мірі залежить від кількості повітря, що проходить крізь її шар. При нормальних і підвищених витратах твердого палива вертикальна швидкість спікання визначається швидкістю горіння вуглецю. Її величина, в свою чергу, лімітується кількістю кисню повітря, який надходить до палаючих часток коксового дріб'язку в одиницю часу [1]. Таким чином, агломераційний процес може бути ефективним тільки при інтенсивному надходженні повітря в зону горіння. Зі збільшенням кількості в агломераційній шихті продуктів, що складаються з частинок розміром менше 0,1 мм (в першу чергу залізородного концентрату), показники процесу агломерації значно погіршуються. Це пов'язано зі зниженням газопроникності агломераційного шару [2]. Для вирішення цієї проблеми використовуються різні технологічні прийоми. Серед них: попереднє огрудування дрібних фракцій, роздільне огрудування компонентів шихти, добавка в'язких речовин, підігрів шихти. [3]. Найбільш перспективними методами підвищення газопроникності шару вважаються попереднє огрудування дрібних фракцій і роздільне огрудування компонентів шихти. [4]. При використанні цих технологій досягається поліпшення показників процесу спікання, як за рахунок покращання газопроникності шару, так і за рахунок можливості підбирати компоненти таким чином, щоб при спіканні отримувати агломерат із заданим мінералогічним складом. Крім того, можливо розташувати паливо на поверхні гранул для інтенсифікації його горіння [5]. У зв'язку з цим актуальним є дослідження газодинамічних характеристик шару, що спікається при підготовці шихтових матеріалів за різними технологіями, для вибору найбільш раціональної.

Постановка завдання. Мета роботи - вибір на основі експериментальних досліджень раціона-

льнішої, з точки зору газодинаміки, технології підготовки шихтових матеріалів до спікання

Методика дослідження. В ході проведення досліджень використовувалися наступні шихтові матеріали: залізна руда, залізородний концентрат, коксовий дріб'язок, вапняк звичайний, вапняк доломітізований, вапно, зворот. Співвідношення в залізородній частині вмісту руди до вмісту концентрату – 1:1. Для підготовки матеріалів до спікання застосовували наступні технології.

Феритна суміш із звичайним вапняком.

Для приготування суміші використовувався звичайний вапняк фракцією 0-3 мм і залізна руда фракцією 0-10 мм. Спільне подрібнення здійснювалось у кульовому млині. Час подрібнення - 5, 10 і 15 хв.

Феритна суміш з доломітізованим вапняком. Підготовка шихти здійснювалася як і в попередньому випадку, але замість звичайного вапняку використовували доломітізований вапняк.

Накат палива. Накат палива здійснювався за звичайною технологією на огрудовану шихту.

Попереднє огрудування. Дрібна руда, вапно, концентрат і вапняк або доломітізований вапняк попередньо огрудувалися за звичайною технологією. До отриманої гранульованої суміші додавали крупну руду, зворот і паливо. Після цього суміш повторно огрудувалася. У процесі спікання вимірювали швидкість газового потоку на вході в шар шихти. Також фіксували перепад тиску на ділянках шару, починаючи зверху: 1/3 висоти, 2/3 висоти і весь шар. За підсумками спікання розраховували вертикальну швидкість спікання для різних способів підготовки шихти.

Результати дослідження. Вплив різних технологій підготовки шихти до спікання на газодинамічні параметри процесу агломерації показаний на рис.1 та рис.2.

*Бойко Максим Миколайович, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.

Рецензент, Гасик Михайло Іванович, зав. каф. Національної металургійної академії України, академік НАНУ, д.т.н., професор.

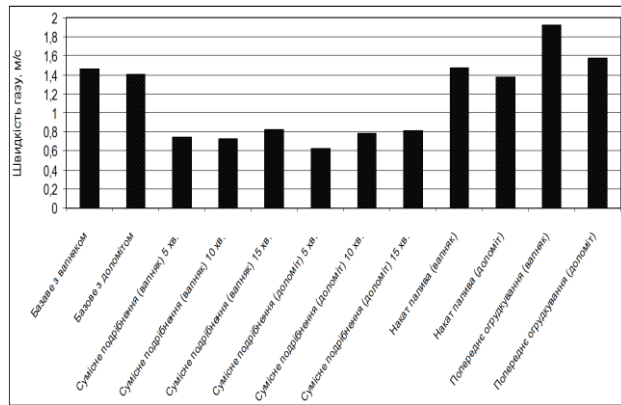


Рисунок 1 – Вплив різних технологій підготовки шихти до спікання на швидкість газового потоку при входженні в шар перед запалюванням.

Як видно з рис. 1, найбільшу швидкість газу перед запалюванням забезпечує попереднє огрудування. Це пояснюється тим, що при огрудуванні зміст дрібної фракції в шихті зведено до мінімуму, збільшується площа каналів для проходження газу. При спільному подрібненні різко збільшується вміст дрібної фракції у шихті, яка закриває канали для проходження газу. Відповідно підготовлена таким чином шихта має гіршу газопроникність.

З даних, наведених на рис. 2 видно, що в початковий період часу найкращими газодинамічними характеристиками характеризується шихта підготовлена попереднім огрудуванням дрібних фракцій. У середині спікання і в кінцевій його стадії газопроникність шару для різних технологій підготовки шихти вирівнюється за рахунок утворення шару спеченого агломерату. Порівняння вертикальної швидкості спікання для різних технологій підготовки шихт показано на рис. 3.

Видно, що вертикальна швидкість спікання, значною мірою, підвищується при попередньому огрудуванні дрібних фракцій. Також вертикальна швидкість спікання підвищується при накаті палива. Це пов'язано з раціональним підведенням до частинок палива кисню повітря і відводу продуктів горіння. При цьому для згоряння однакової кількості палива потрібна менша кількість газу, що просмоктується порівняно з іншими технологіями підготовки шихти. При використанні в агломераційній шихті в значній кількості залізородного концентрату, при застосуванні технології попереднього огрудування, також буде помітним ефект накату палива, тому що більша частина шихти перед додаванням палива буде огрудуваною, і значна частка палива розташовуватиметься на поверхні попередньо огрудуваних гранул.

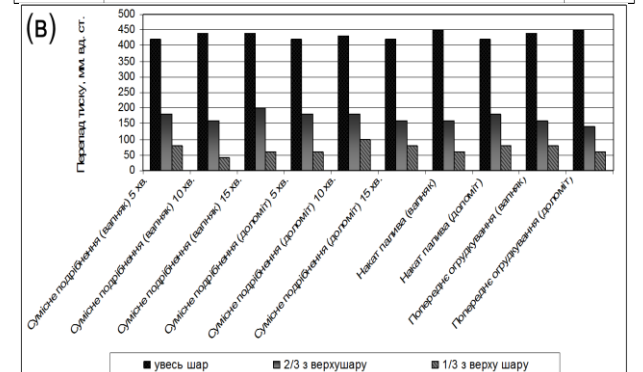
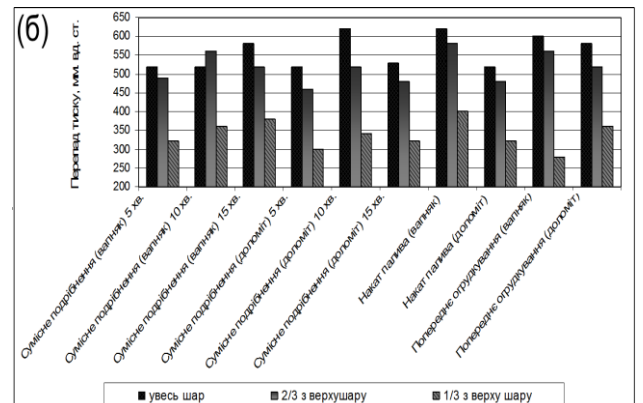
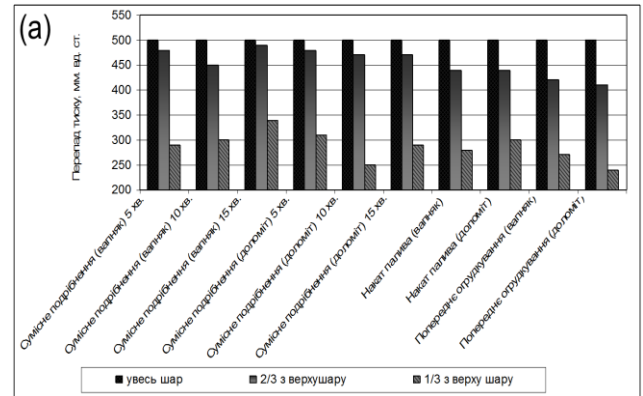


Рисунок 2 - Вплив різних технологій підготовки шихти до спікання на розрідження в шарі при спіканні: на початку (а), всередині (б) та наприкінці (в) спікання

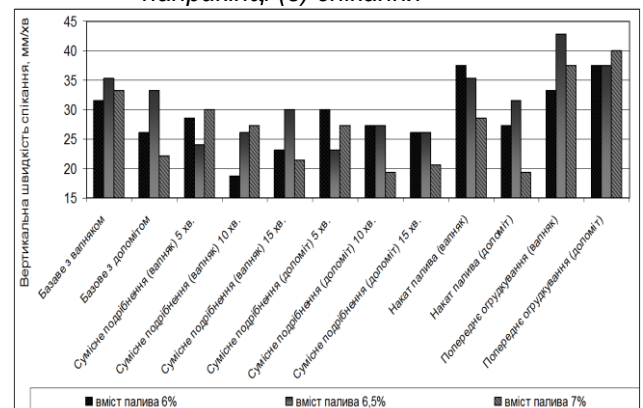


Рисунок 3 - Вплив різних технологій підготовки шихти до спікання на вертикальну швидкість спікання в залежності від вмісту палива

Висновки. При використанні в агломераційній шихті в якості основного залізовмісного компоненту концентрату найкращі результати щодо поліпшення газодинаміки процесу агломерації та підвищення швидкості спікання досягаються при застосуванні технології попереднього огрудкуван-

ня дрібних фракцій. Така технологія визнана найбільш раціональною.

Застосування накату палива також покращує швидкість спікання за рахунок більш ефективного підведення кисню повітря і відводу продуктів горіння.

Бібліографічний список

1. Бережний М.М. Збагачення та окускування сировини. М.М. Бережний, В.П.Мовчан - Кривий Ріг, 2000р.
2. Арыков Г.А., Кретинин В.И., Минаков Н.С. и др. Агломерация тонкоизмельчен-ных концентратов в высоком слое на аглофабрике ЗСМК. // Сталь, № 9, 1989,с. 5 - 8.
3. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке.- М.: Металлургия, 1979.- 208 с.
4. Фролов Ю. А. Анализ газодинамической работы агломерационных машин // Сталь.- 2005.- № 6.- с. 42 – 51.
5. Крижевский А.З. Совершенствование технологии агломерационного производства.- К.: Техника, 1989.- 79 с.

Стаття надійшла 16 січня 2015 року

УДК 669.015.2

О.В. Бабенко*

Вдосконалення виробництва агломерату шляхом використання спільно подрібнених матеріалів.

Проведен анализ производства офлюсованного агломерата с использованием совместно измельченных материалов. Доказано, что количество влаги существенно влияет на прочностные характеристики агломерата и производительность при использовании в шихте ферритных смесей. На стадии твердофазного спекания требуется обеспечить перевод оксидов кальция в соединения с оксидами железа, что можно осуществить на стадии подготовки флюсов к спеканию путем создания в грануле необходимого соотношения гематитосодержащих и известьсодержащих компонентов шихты.

Проведено аналіз виробництва офлюсованого агломерату з використанням спільно подрібнених матеріалів. Доведено, що кількість вологи суттєво впливає на характеристики міцності агломерату та продуктивність при використанні в шихті феритних сумішей. На стадії твердофазного спікання необхідно забезпечити переведення оксидів кальцію в з'єднання з оксидами заліза, що можна здійснити на стадії підготовки флюсів до спікання шляхом створення в гранулі необхідного співвідношення гематитемісних і вапновмісних компонентів шихти.

The analyses of production of fluxed sinter co-grinding material are done. Proved that moisture influences the characteristics of agglomerate strength and specific productivity when used in the charge ferritic mixtures. At the stage of solid-phase sintering necessary to ensure the transfer of calcium oxide compounds to iron oxides that can be done in preparation of sintering flux through the creation of a granule desired value and calcium and magnesium compounds components.

Вступ. Агломераційна шихта містить карбонати, які входять до складу руд, що спікаються, або вносяться в шихту для отримання офлюсованого продукту. При подрібненні флюсу (<1мм) готовий агломерат зазвичай містить не карбонати, а продукти їх розкладання. Дані роботи [1], які розглядають тонке подрібнення карбонатів, дозволяють прогнозувати тривалість процесу дисоціації з використанням механічно активованого матеріалу. Зниження температури і значна протяжність процесу охолодження шару готового агломерату стабілізує розплав, що кристалізувався, (відбувається його рекристалізація і збільшується міцність готового агломерату).

Продукти твердофазних реакцій - ферити кальцію, магнію; силікати заліза, кальцію, магнію беруть участь в утворенні розплаву. У зв'язку з цим, при нормальному і підвищеному витрат палива на процес, за характером структури агломерату важко визначити місце розташування вапняку. При крупному вапняку і низькій витраті палива, кількість розплаву невелика, і можна визначити характерні поєднання фаз і залишки вапняку і вапна.

Вивчення залишкових структур дозволило виявити певну закономірність в розташуванні фаз. При низькій витраті палива тверді продукти реакції розташовуються навколо частинки вапняку (вапна) без видимого порядку. Взаємодії в цьому випадку йдуть між вапном і фазою, що контактує з нею. При нормальній і підвищеній витраті палива і крупному вапняку мікрооб'єми

агломерату, навколо частинки вапна, характеризуються зональною структурою. Розплав поблизу частинки вапна має підвищену основність. Наслідком цього є кристалізація в цій зоні феритів і силікатів кальцію. Інша маса агломерату може не містити ферити кальцію, так як ці фази характерні для агломератів високої основності. Залишки вапняку, що не розклався, або скупчення вапна є однією з причин зниження міцності офлюсованого агломерату. Тому необхідно збільшити дисперсність вапняку і поліпшити якість змішування шихти.

Особливістю реакцій у твердій фазі є те, що незалежно від маси речовин, що вступають у реакцію при нагріванні, первинним продуктом реакції виявляється речовина з найбільш простою кристалічною решіткою, або з решіткою, що поєднується з кристалічними решітками реагентів. Цей ефект дозволяє керувати природою первинного продукту твердофазних реакцій [2].

При спіканні офлюсованої шихти в твердій фазі переважний розвиток отримує процес утворення феритів кальцію. Хімічна спорідненість вапна до кремнезему майже в два рази вище, ніж до гематиту Fe_2O_3 , однак число контактів частинок в другому випадку вище, ніж у першому, і тому силікати кальцію в твердій фазі утворюються в менших кількостях в порівнянні з феритами кальцію.

Метою роботи було визначення впливу добавок до складу шихти суміші спільно подрібнених матеріалів (гематитова руда і вапняк).

*Бабенко Олександр Вікторович, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.

Рецензент, Гасик Михайло Іванович, зав.каф. Національної металургійної академії України, академік НАНУ, д.т.н., професор.

Викладення основного матеріалу досліджень. Проведено 16 спікань шихти: із середнім значенням вмісту доданої феритної суміші (спільному подрібненню піддавали 50% руди, яка входить до складу шихти, і 50% вапняку), з максимальним значенням (вся руда і весь вапняк, які входять до складу шихти, піддавали спільному подрібненню). Показники процесу спікання порівнювали з даними, отриманими при додаванні до складу шихти залізофлюса (ЗФ) (високо основний агломерат з основністю 2,5). Для отримання необхідної кількості залізофлюса також була проведена серія спікань. Основність шихти у всіх випадках становила 1,25.

Під час проведення експериментів кількість вологи, що додається в шихту, становила 7%, 8%, 9%. Введення в шихту феритної суміші, що володіє високою питомою поверхнею, істотно впливає на показники процесу спікання. При проведенні базових спікань максимальне значення питомої продуктивності (2,32 т/м²год) досягнуто при добавці в шихту 8% вологи. Така вологість шихти в даних умовах є оптимальною. Досягається необхідний рівень газопроникності шихти після огрудкування, немає перевитрати палива для видалення надлишку вологи. Агломерат має достатню міцність при невисокій тривалості процесу. Перевищення кількості вологи (> 8%) призводить до зниження питомої продуктивності, що пов'язано з підвищенням часу, необхідного для видалення вологи. Зменшення вологості погіршує газопроникність стовпа огрудкованої шихти, зменшуючи продуктивність аглопроцесу (рис. 1).

При введенні до складу агломераційної шихти феритних сумішей, отриманих спільним подрібненням вапняку і гематитвмісних компонентів, підвищується кількість вологи, необхідної для досягнення оптимального значення газопроникності. Тому, з підвищенням кількості вологи, яка додається в шихту, зростають показники питомої продуктивності і досягають 2,17 т / м²ч («50/50» - 9% вологи) і 2,31 т / м²ч («100%» - 9% вологи).

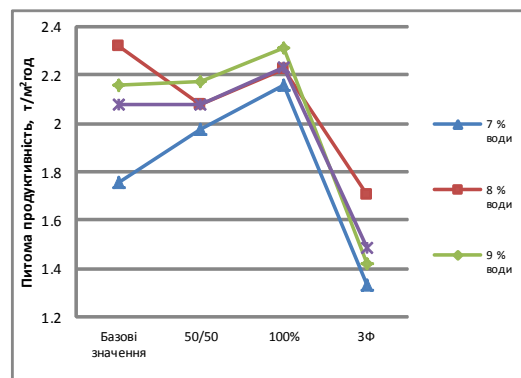


Рисунок 1 - Залежність питомої продуктивності від кількості доданої феритної суміші і вологи

Введення до складу шихти залізофлюса (агломерат з гематитової руди і вапняк, основність - 2,5) закономірності впливу вмісту вологи в шихті схожі з отриманими при проведенні базових випробувань (рис. 2). Вплив кількості вологи, доданої до шихти, на значення індексів на удар для агломератів, отриманих з додаванням феритної суміші, ідентичні.

При проведенні базових спікань максимальне значення індексу на удар (92,16%) було досягнуто при вологості шихти 8%, що оптимально і для міцності агломерата. Добре розвинуті і реакції в твердій фазі, завдяки чому утворюється достатня кількість розплаву для формування агломерату високої міцності.

Введення до складу агломераційної шихти феритних сумішей, отриманих спільним подрібненням вапно- і гематитвмісних компонентів, призвело до збільшення кількості вологи, необхідної для досягнення оптимального значення газопроникності. Тому, з підвищенням кількості вологи, що додається в шихту, зростають міцнісні характеристики, досягаючи 91,026% («50/50» - 9% вологи) і 93,464% («100%» - 9% вологи).

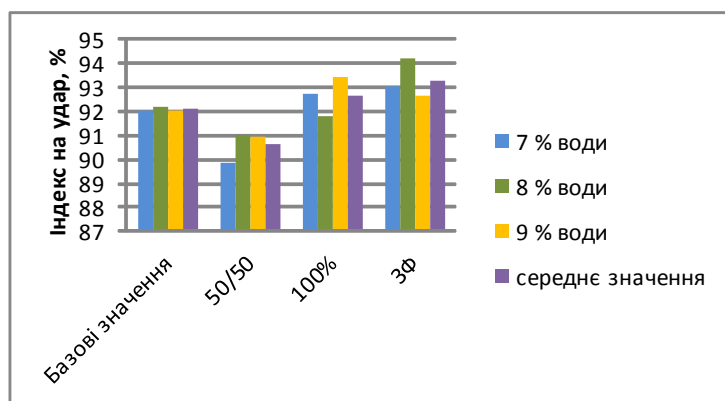


Рисунок 2 - Гістограма залежності індексу на удар від кількості доданої феритної суміші

Введення в агломераційну шихту залізофлюса підвищує міцність агломерату, що пов'язано з виключенням з процесу витрат теплоти на дисоціацію карбонатів і з розвитком рідкофазного спікання. Розплави на основі феритів кальцію мають високий поверхневий натяг, плинність і інтенсивно просочують шихту. У кінцевій стадії формування структури, система, що агломерується, представлена твердою фазою і розплавом, який при застиганні цементує спек. Її механічні властивості будуть визначатися співвідношенням міцності цементуючої фази, твердої фази і контакту між ними. Міцність твердої і цементуючої фаз визначається їх природою, а міцність контакту залежатиме від здатності розплаву змочувати і розтікатися по поверхні тугоплавких оксидів, а також ступеня взаємодії на контакті між ними.

Виходячи з рівноваг в системі $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, кінцева структура повинна бути представлена оксидами заліза і застиглим шлаком. Мінералогічний склад агломерату набагато складніше, а окремі його ділянки відрізняються від середнього хімічного складу шихти [2]. Утворення первинного розплаву відбувається шляхом

плавлення евтектики з'єднань феритів кальцію і фаяліту з оксидами заліза і порожньої породи. У розплаві, що утворився, розчиняються вихідні компоненти шихти, підвищуючи при цьому концентрацію оксидів заліза, кальцію, магнію, алюмінію. В умовах обмеженого перемішування розплаву знижується швидкість переходу цих компонентів в розплав.

Висновок. З урахуванням раніше встановлених закономірностей процесу спікання при окискуванні залізородних офлюсованих матеріалів для отримання продукту хорошої якості необхідно на стадії твердофазного спікання забезпечити переведення оксидів кальцію і магнію в з'єднання з оксидами заліза. У випадку з феритами кальцію це забезпечує утворення розплаву при відносно низьких температурах, а магнізіоферит при високій концентрації кварцу в шихті обмежує кількість розплаву. В умовах безперервного технологічного процесу це можна здійснити на стадії підготовки флюсів до спікання шляхом створення в гранулі необхідного співвідношення гематитмістячих і вапномістячих компонентів шихти. При нагріванні такої системи в твердій фазі утворюються ферити кальцію, а потім і розплав необхідного складу [3].

Бібліографічний список

1. Исследование влияния процессов активации твердофазовых реакций на качество продукта и производительность при окисковании железородных офлюсованных шихт / А.В. Бабенко, Д.А.Ковалев, Н.Д.Ванюкова, М.В.Ягольник // зб. наук. Праць «Сучасні проблеми металургії» - Дніпропетровськ: Системні технології, 2006 – т-9, с53.
2. С.В. Базилович, Е.Ф. Вегман – Агломерация – М: Металлургия, 1967 – 370с.
3. Г.Г. Ефименко, А.А. Гиммельфарб, В.Е. Левченко – Металлургия чугуна - Киев: Вища школа, 1988 – 352с.

Стаття надійшла 02 грудня 2014 року

УДК 669.162.2

Т.В.Кожанов, М.В. Ягольник, О.О. Дядін*

Дослідження впливу доменних та стелеплавильних шламів у складі аглошихти на продуктивність аглоустановки та якість агломерату

За результатами проведених експериментів і розрахунків, запропоновано оптимальне співвідношення основних компонентів аглошихти і максимально допустимий вміст шламів для досягнення максимальної продуктивності аглоустановки і якості агломерату.

По результатам проведенных экспериментов и расчетов, предложено оптимальное соотношение основных компонентов аглошихты и максимально допустимое содержание шламов для достижения максимальной производительности аглоустановки и качества агломерата.

The results of the experiments and calculations, it is proposed the optimal ratio of the main components of the sinter mix and the maximum quantity of sludge to achieve maximum productivity of sinter machine and sinter quality.

Стан і актуальність проблеми. У зв'язку з постійним зростанням споживання залізорудної сировини і одночасним виснаженням запасів високоякісних залізних руд виникла необхідність пошуку шляхів зниження їх витрат на виплавку металу. Залізовмісні відходи чорної металургії, при відповідній їх переробці, є також додатковим місцевим джерелом сировини, використання якої дозволить зменшити дефіцит залізорудної сировини [1]. Відходи металургійних виробництв, окрім металевого заліза і його оксидів, містять значну кількість вуглецю та інших корисних компонентів (CaO, MgO, MnO, V₂O₅, та ін.).

В останні десятиліття переробці відходів поточного виробництва, а також накопичених в шламосховищах, приділяється значна увага.

Постановка завдання. Значна частина залізовмісних відходів представлена у вигляді пилу і шламів газоочисток. Масова частка заліза в них становить від 40 до 72%, що свідчить про їх високу цінність як металургійної сировини [2]. Однак ці відходи не можуть бути залучені в доменне і стелеплавильне виробництво без попереднього огрудкування. Найбільш перспективним способом утилізації пиловатих відходів вважається агломерація [3].

В даний час при використанні відходів, як компонента агломераційної шихти, знижуються технологічні показники процесу спікання і якість агломерату, відбувається збільшення вмісту в ньому шкідливих домішок, у зв'язку з чим необхідно шукати способи підвищення техніко-економічних показників агломерації при використанні залізовмісних відходів. Більш повне використання відходів дозволить повернути у виробництво значну кількість заліза та інших корисних елементів, знизити витрату залізної

руди і палива, а також поліпшити екологічну обстановку в навколишньому середовищі [4].

У даній роботі ставилося завдання дослідити вплив шламів металургійного виробництва на процеси огрудкування, спікання, а також на якісні характеристики агломерату. Експериментальним шляхом визначити максимально допустимий вміст шламів у агломераційній шихті. Дослідити причини зниження показників огрудкування, спікання і якості агломерату при введенні до її складу шламів. Визначити оптимальне співвідношення компонентів аглошихти для мінімізації негативного впливу шламів на ці показники.

Методика дослідження. Для вирішення поставлених завдань використовувалися агломераційні шихти наступного складу: співвідношення руди і концентрату: 65/35% (48% від загальної маси шихти), зворот - 30%, шлами - 5%, вапно - 5%, коксик - 6%, вологість - 6%. У наступних спіканнях почергове варіювання вмісту шламів, руди, і вапна становило 20% від базового значення в обидві сторони, а відхилення вмісту палива становило тільки + 20%, оскільки при зниженні концентрації палива на 20% від базового значення, процес спікання завершити не вдалося. Хімічний склад використовуваних шламів був наступним: Fe - 54,2%, SiO₂ - 2,3%, CaO - 16,8%, Al₂O₃ - 0,04%, ZnO - 1,1%, MnO - 0,48%, MgO - 0,5%, Cr₂O₃ - 0,01%. Залізо в цих шламах міститься у вигляді оксидів, кількість яких змінюється від 64,7 до 78,3%. Вміст цинку в шламах різний і залежить не тільки від складу сировини, але і від дисперсності пилу. У використовуваних шламах він змінюється від 0,63% в фракції 30-20 мкм і до 2,73% - у фракції <10 мкм.

*Кожанов Тимур Валерійович, аспірант Національної металургійної академії України, Ягольник Максим Вікторович, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н., Дядін Олександр Олексійович, аспірант Національної металургійної академії України.

Рецензент, Гасик Михайло Іванович, зав.каф. Національної металургійної академії України, академік НАНУ, д.т.н., професор.

Підготовка шихтових матеріалів проводилася наступним чином. Змішування шихти здійснювалося в піддоні, шляхом пошарового укладання матеріалів з наступним перемішуванням шарів між собою до отримання однорідної маси шихти.

Спикання огрудкованої шихти проводилося на лабораторній агломераційній установці. Завантаження здійснювалося вручну, дотримуючись рівномірності і однорідності укладання матеріалу на шар постілі масою 200 г зі звороту фракції 5-10мм. Висота спікаемого шару - 300мм. Розрідження в вакуум-камері на момент запалення шихти - 500мм. в. ст. Тривалість запалення шихти - 1 хв. Температура запалу - 1200°C. У процесі спікання кожні 30 с. фіксувалися розрідження і температура в вакуум-камері. Спикання проводилося до досягнення максимальної температури в вакуум-камері. Маса

агломераційного спеку зважувалася, після чого визначався вихід придатного агломерату (маса і відсоткове співвідношення фракції +10 мм до маси спеку). Далі проводилося обчислення вертикальної швидкості спікання за формулою:

$$V_{\text{сп.}} = h/t_{\text{сп.}}, \text{ мм/хв}, \quad (1)$$

де h - висота шару шихти, мм;

$t_{\text{сп.}}$ - тривалість спікання, хв.,

та продуктивності установки за формулою:

$$Pr. = (G \cdot 60)/(1000 \cdot t_{\text{сп.}} \cdot f), \text{ т/м}^2 \cdot \text{год}, \quad (2)$$

де G - вихід придатного агломерату, кг;

f - площа спікання, м².

Показники спікання та якості готового агломерату наведені в таблиці.

Таблиця - Показники спікання та якості готового агломерату, отриманого з використанням доменних і сталеплавильних шлаків у складі аглошихти

№	Показники	Спікання я 1 – базова шихта	Спікання я 2 – кокс +20%	Спікання я 3 – шлами +20%	Спікання я 4 – шлами -20%	Спікання я 5 – руда +20%	Спікання я 6 – руда - 20%	Спікання я 7 – вапно +20%	Спікання я 8 – вапно - 20%
1	Завантажено шихти, кг	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200
2	Маса спеку, кг	1,915	1,935	1,965	2,140	2,130	2,090	2,060	2,040
3	Вихід придатного (+10мм), кг (%)	1,115	1,300	1,035	1,380	1,540	1,000	1,100	1,140
4	Вихід звороту (-10 мм), кг (%)	0,800	0,635	0,830	0,760	0,590	1,090	0,960	0,900
5	Тривалість спікання, хв.	17	14	15	12	11	16	15	14
6	Максимальна температура, °C	500	460	420	480	460	420	460	460
7	Міцність на барабані (і удар, і стирання), кг (%)	і удар= 0,43 (86) і стирання= 0,03 (6)	і удар= 0,45 (90) і стирання= 0,015 (3)	і удар= 0,40 (80) і стирання= 0,04 (8)	і удар= 0,45 (90) і стирання= 0,02 (4)	і удар= 0,46 (92) і стирання= 0,015 (3)	і удар= 0,40 (80) і стирання= 0,04 (8)	і удар= 0,44 (88) і стирання= 0,03 (6)	і удар= 0,45 (90) і стирання= 0,025 (5)
8	Температура запалу, °C	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
9	Вертикальна швидкість спікання, мм/хв	17,65	21,43	20,00	25,00	27,27	18,75	20,00	21,43
10	Продуктивність, т/м ² *год	0,92	1,30	0,96	1,60	1,95	0,87	1,02	1,14

Міцність агломерату в холодному стані визначали, використовуючи малий лабораторний кульовий млин, який являє собою порожнистий циліндр діаметром 0,205м, довжиною 0,3м, всередині якого знаходиться підйомна полиця шириною 3см (рис.1). Міцність агломерату визначали за наступною методикою. Барабан

встановлюється на валки, один з яких, за допомогою ремінної передачі, приводиться в рух від електродвигуна. У млин завантажувалися сталеві кулі діаметром від 10 до 40мм і проба агломерату фракції + 10мм і масою 0,5кг. Маса куль - 0,25кг. Швидкість обертання - 50 об / хв, кількість обертів протягом дослідження - 200.

Кожна з проб перебувала в кульовому млині разом з кулями 4 хв.

Далі визначався вихід агломерату за фракцією +5мм (і удар) і -0,5мм (і стирання) за допомогою сита з відповідною коміркою.

Результати досліджень. В таблиці наведені результати спікання та оцінки характеристик міцності агломерату. Як видно з результатів експериментів, при внесенні в аглошихту шламів більше 4%, продуктивність аглоустановки різко знижується. Пояснюється це гладкою поверхнею частинок шламів, що негативно позначається на їх грудкуємності, внаслідок чого знижується газопроникність шару шихти при спіканні, а також високою теплоємністю гранул шламів, внаслідок чого частина матеріалу залишається неспеченою, а це негативно позначається на міцності агломерату. При підвищенні концентрації залізної

руди в аглошихті до 17% від загальної маси шихти, продуктивність аглоустановки різко зростає внаслідок зниження вмісту дрібної фракції в аглошихті, що підвищує газопроникність стовпа шихти, а також підвищення вмісту Fe в аглошихті, що призводить до утворення більшої кількості рідкої фази при спіканні, а це підвищує міцність агломерату та його якість в цілому. При концентрації коксового дріб'язку в аглошихті нижче 7%, продуктивність аглоустановки різко знижується, пояснюється це також високою теплоємністю гранул шламів - при меншій концентрації палива, теплової енергії для їх повноцінного спікання недостатньо, навіть незважаючи на вміст вуглецю у шламах, представленого переважно дрібною фракцією коксу, до 10%.

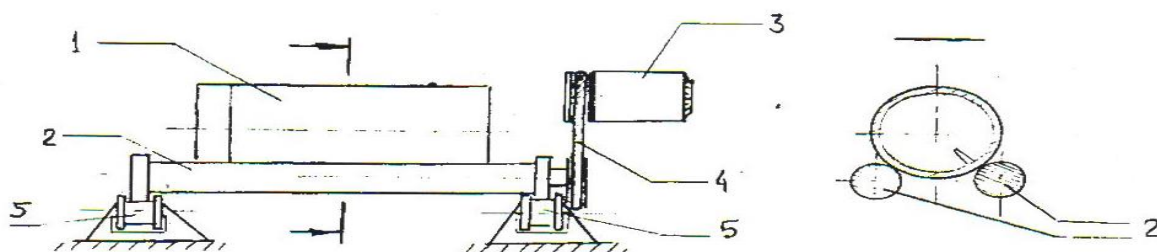


Рисунок 1 - Принципова схема кульового млина:

1 - кульовий млин; 2 - опорні валки (ведучий і відомий); 3 - електродвигун; 4 - приводний ремінь; 5 - опорні ролики

Висновки. При використанні шламів в огрудкованій аглошихті, збільшується вміст великих гранул, а також збільшується відносний вміст пилоподібного палива. Це призводить до погіршення умов горіння палива, збільшення висоти зони високих температур, зниження максимальної температури і зниження газопроникності аглошихти під час спікання. Внаслідок цього знижується вертикальна

швидкість спікання і питома продуктивність агломераційної установки, а також вихід придатного агломерату.

Для досягнення максимальної продуктивності аглоустановки і міцності готового агломерату, рекомендується концентрація шламів в аглошихті не більше 4%, залізної руди - не менше 17% від загальної маси шихти і палива - не менше 7%.

Бібліографічний список

1. Смирнов, Л. А. Современное состояние и перспективы развития черной металлургии уральского региона. //Л. А. Смирнов, //300 лет уральской металлургии: труды международного конгресса 4-5 октября 2001 г. - Екатеринбург: Уральский университет, 2001. – С 45-47.
2. Ульянов, В. П. Переработка некондиционных железосодержащих пылей и шламов металлургических переделов. /Ульянов В.П., Булавин В. И., Дмитриев В. Я., Смотров А. В. //Сталь. - 2002. -№ 12. - С 69-71.
3. Матюхин, О. В. Перспектива использования шламов доменной газоочистки при агломерации. /Матюхин О. В., Ярошенко Ю.Г., Матюхин В. И., Зяблицев А. Г. //Сталь. - 2001. - № 12. - С 13-16.
4. Проданов, С. В. Работа Высокогорского ГОКа по рациональному использованию природных ресурсов и улучшению состояния окружающей среды. /С. В. Проданов, Н. С. Шумаков. //Вестник УГТУ - УПИ № 16 (46): 60 лет Нижнетагильскому технологическому институту. Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ - УПИ», 2003.

Стаття надійшла 02 лютого 2015 року

669.162.1:669.13+669.295

В. Г. Іванов, В. В. Луньов*

Вплив побічних продуктів карботермічного збагачення ільменівського концентрату на морфологію графітних включень чавуну

Вивчали вплив добавки побічного металу (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату, на морфологію графітних вкраплень. Встановлено, що оптимальна добавка становить 5 – 10%. Більша кількість приводить до значного шлакоутворення та спотворення графітної фази. Попереднє очищення ПМ від шлакової складової та спеціальне графітізуюче модифікування сприяє підвищенню доли ПМ у шихті.

Изучали влияние добавки побочного металла (ПМ), образующегося при выплавке титанового шлака методом карботермического обогащения ильменитового концентрата, на морфологию графитных включений. Установлено, что оптимальная добавка составляет 5 -10%. Больше количество приводит к значительному шлакообразованию и ухудшению графитной фазы. Предварительная очистка ПМ от шлаковой составляющей и специальное графитизирующее модифицирование способствует повышению доли ПМ в шихте.

We studied the effect of by-product (BP) additives, formed during the melting of titanium slag by carbothermic enrichment of ilmenite concentrate on the morphology of graphite inclusions. The optimal addition of 5-10% was established. More concentration leads to a significant deterioration of both graphite and slag phase. Pre-cleaning of BP from slag component and a special graphitizing modification promotes increasing of BP in the furnace charge.

Вступ. Висока вартість та дефіцитність чушкових чавунів примушує до пошуку нових шихтових матеріалів. Особливо приваблюють побічні продукти або відходи, що містять залізо. Так, у наш час вже є традиційним виготовлення «синтетичного» чавуну на шихтових матеріалах, що не містять первинних чушкових чавунів, а складаються зі сталевого брухту і відходів та карбюризаторів. Широке розповсюдження плавки чавуну у електричних печах відкрило нові можливості для використання різноманітних відходів машинобудівної галузі: сталеві обрізи, висічки, стружки та ін. Можливості перегріву до високих температур та термочасової обробки металу у електричних печах (дугових та індукційних), а також розвиток теорії модифікування створили умови для отримання «синтетичних» чавунів з високими властивостями, що не тільки не поступаються чавунам, які отримані на звичайних шихтових матеріалах, а і переважають їх за комплексом фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних властивостей.

Серйозну зацікавленість представляє побічний метал (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату.

ПМ уявляє собою залізуглецевий сплав наступного складу (мас. частка, %) [1]: 95,0-97,8 Fe; 0,35 – 2,10 C; 0,24-2,08 Si; 0,04-0,28 Mn; 0,16-1,10 Cr; 0,03-0,16 Ni; 0,12-0,35 S; 0,40-1,40 P. За характеристиками та показниками якості його відносять до скрапу для перероблення (вид 511, ДСТУ 4121-2002).

Внаслідок цілого ряду причин (технологічних

та організаційних) цей матеріал не знаходить широкого вжитку. До технологічних відноситься нестабільний хімічний склад, високий вміст шкідливих домішок (фосфору та сірки), а також забруднення шлаком. До організаційних – негабаритний розмір та маса злитків (куски з середнім розміром 2700×1600×600 мм та масою до 4000 кг.

Аналіз досліджень та публікацій, у яких започатковано розв'язання даної проблеми.

Дослідженнями галузевої науково-дослідної лабораторії зносостійких та холодостійких сталей, що існувала у минулому при Запорізькому машинобудівному інституті (зараз ЗНТУ) встановлено, що даний ПМ можна з успіхом використовувати у якості компоненту шихти для отримання високоякісних чавунів, що використовують у металургійній промисловості (для прокатних валків), автотракторній галузі (для блоків циліндрів дизельних двигунів) та інших галузях [2-4].

Для Запорізького (ЗТМК) та Березніківського (в наш час корпорація ВСМПО-АВИСМА) титано-магнієвих комбінатів навіть була розроблена лігатура (ТУ 48-0513-88-87), а для умов ЗТМК і проект ділянки для розливки ПМ у чушки масою по 60 кг. Але внаслідок економічних та політичних процесів, що відбулися 90-ті роки ХХ ст. цей проект не був реалізований в повній мірі.

Мають місце також більш давні спроби впровадження цього матеріалу іншими дослідниками [5, 6], що також не дали позитивних результатів внаслідок відсутності зацікавленості, застосування додаткового спеціального обладнання та інших причин.

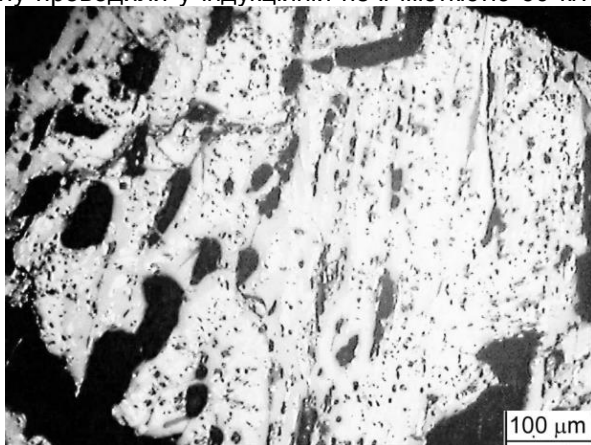
*Іванов Валерій Григорович, доцент, докторант Запорізького національного технічного університету, к.т.н., Луньов Валентин Васильович, директор фізико-технічного інституту Запорізького національного технічного університету, д.т.н., професор.
Рецензент, Хричіков Валерій Євгенович, зав.каф. Національної металургійної академії України, д.т.н., професор.

Але в останні роки спостерігається поживлення інтересу до цього побічного металу внаслідок дефіцитності в Україні не тільки чушкових чавунів, а і металобрухту. Так були спроби виготовляти тіла, що мелють (шари, цильпебси) або використовувати у якості шихти для доменних та мартенівських печей. Але на наш погляд використання ПМ в цьому випадку не дуже доцільно, бо цінні елементи, що присутні у ньому втрачаються безповоротно. Більш раціонально використати ПМ при виробництві звичайних конструкційних чавунів без проведення десульфурації та дефосфорації.

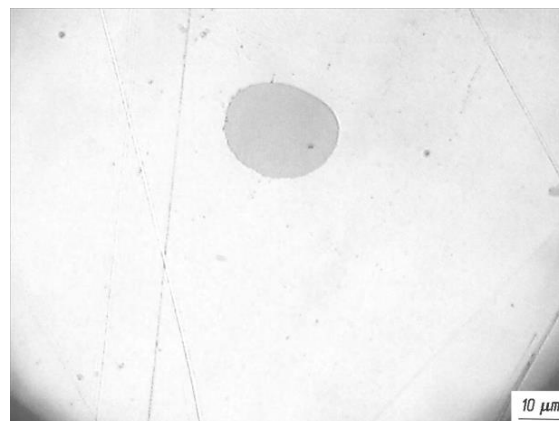
Мета та завдання дослідження. Для вивчення можливостей застосування ПМ у якості шихти для плавки чавунів необхідно було вирішити наступні завдання:

- вплив ПМ на схильність чавунів до кристалізації за метастабільною системою;
- вплив ПМ на морфологію графітних вкраплень;
- вплив ПМ на технологічні параметри плавки.

Матеріали і методи дослідження. Плавку чавуну проводили у індукційній печі місткістю 60 кг.



а



б

Рисунок 1 – Структура ПМ (не травлено):

а – суміш металу та шлаку; б – неметалеві вкраплення (сульфіди).

Включення графіту у початковому чавуні характеризувалися прямолінійною пластинчастою формою та рівномірним розподіленням. Довжина включень графіту складала 90 – 120 мкм, кількість графіту 12%. Кількість перліту складала 20% (рис.2 а, б).

Як і очікувалося, зростання кількості ПМ у шихті приводить до зменшення включень графіту та його кількості. Форма графіту змінюється з пластинчастої до точкової, а розподілення стає у вигляді окремих колоній пластинчатого або навіть міждедритного графіту. Також суттєво збільшується забрудненість фосфідами. При 20% ПМ у структурі спостерігаються включення цементиту та фосфідна евтектика. Структура металевої основи складається з перліту та ділянок ледебуриту (рис.2 в, г).

У якості шихти використовувався попередньо виплавлений чавун заевтектичного складу (мас. частка,%): 3,72 C; 3,87 Si; 0,3 Mn; 0,038 P; 0,081 S. Після розплавлення та перегріву чавуну до 1450°C у нього додавали зростаючими присадками ПМ (від 5 до 30% за масою). Після розплавлення відповідної порції ПМ чавун витримували 5 – 7 хвилин, видаляли шлак та заливали стандартні проби на хімічний аналіз (ГОСТ 7565-81). З цих проб потім вирізали зразки для металографічних досліджень. Перед застосуванням з ПМ також виготовляли зразки для металографічного аналізу. Хімічний аналіз ПМ (мас. частка, %): 97,7 Fe; 0,60 C; 0,13 Si; 0,04 Mn; 0,41 Cr; 0,1 Ni; 0,28 S; 0,46 P.

Обговорення результатів дослідження.

Металографічний аналіз зразків з ПМ, що були надані ЗТМК, показав що цей матеріал уявляє собою затверділу суміш металу та шлаку. Кількість шлаку у структурі складала від 20 до 40%. Металева частина містила у великій кількості неметалеві вкраплення, переважно сульфіди заліза (кулястої або витягнутої лінзоподібної форми), фосфіди та оксиди титану (рис. 1).

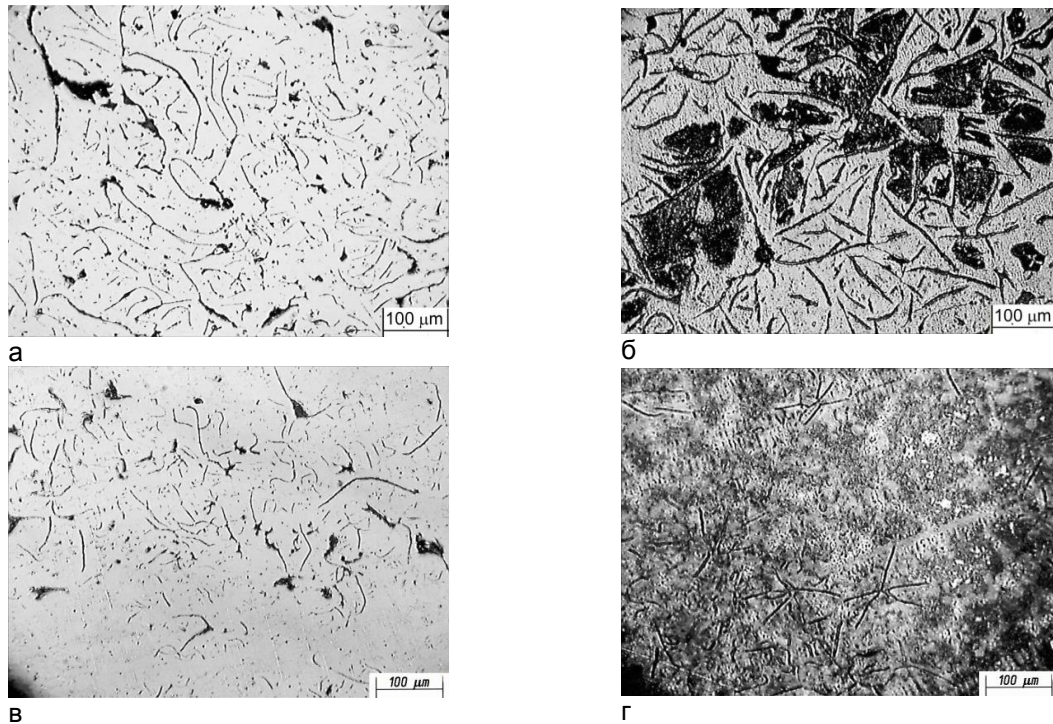


Рисунок 2 – Структура чавуну початкового (а, б) та з додаванням 20% ПМ (в, г): а, в – графітові включення; б, г – структура металевої основи (оброблено ніталем)

При співвідношенні Mn/S приблизно 1,0 з'являлися компактні включення графіту. Це підтверджує дослідження деяких авторів [7, 8] про позитивний вплив сірки на морфологію графітної фази з метою отримання компактних включень графіту. Такі чавуни рекомендовано використовувати після короткочасного графітизуючого відпалу для деталей, що працюють в умовах тертя (наприклад, заготовок поршневих кілець та ін.).

Таким чином, найбільш сприятлива форма, розподіл, довжина та кількість включень графіту забезпечується при 5 – 10% добавки ПМ у сірий чавун. Більша кількість ПМ у чавуні значно подрібнює графітну фазу та сприяє кристалізації за метастабільною системою. Крім того збільшення у складі шихти кількості ПМ суттєво збільшує кількість шлаку, який дуже важко видаляти з індукційної печі та ковша. Збільшення кількості ПМ у складі шихти можна досягти тільки після вдосконалення операції відокремлення титанового шлаку від побічного металу при первинній плавці. Кількість шлаку у ПМ повинна бути як можна меншою. Спеціально проведеними додатковими дослідженнями встановлено покращення розподілу та включень графіту після модифікування чавуну з 20% ПМ нікель - магнієвою лігатурою (0,5% Се, 15% Mg), та вторинного графітизуючого модифікування феросилікобарієм (ФС65Ба17). Добавки, що були обгорнуті у фольгу, вводили на штанзі у ківш. Злам клинкової проби чавуну до модифікування відповідав структурі білого або половинчастого чавуну.



Рисунок 3 – Злам немодифікованого (зліва) та модифікованого чавунів

Цей ефект можна пов'язати з наявністю у ПМ стабілізуючих елементів – хрому, титану, сірки (рис.3). Після модифікування 0,5% нікель - магнієвою лігатурою та 0,9% ФС65Ба17 структура чавуну змінюється. Включення графіту стають прямолінійні пластинчастої форми (ПГф1), що розподілені рівномірно (ПГр1). Довжина включень графіту відповідала ПГд90, кількість графіту – ПГ10. Зникає повністю структурно вільний цементит. Навколо включень графіту з'являється феритна оболонка (Ф30). Включень кулястої форми майже не спостерігається, що мабуть пов'язано з високим вмістом сірки (0,12%). Отриманий чавун (рис.4) мав наступний хімічний склад (мас. частка, %): 3,49 C; 2,29 Si; 0,12 Mn; 0,04 P; 0,12 S; 0,06 Cr.

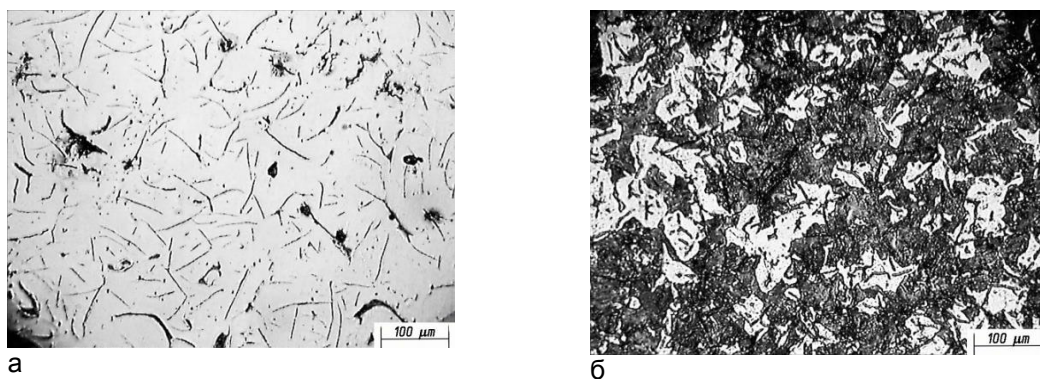


Рисунок 4 – Структура модифікованого чавуну з 20% ПМ:
а – графітові включення; б – структура металевої основи (оброблено ніталем)

Висновки.

Таким чином, ПМ є перспективним шихтовим матеріалом і після проведення додаткових досліджень його можна рекомендувати для отримання чавунних виробів різноманітного невідповідаль-

ного (мелючі тіла, вантажі, санітарні люки, плити для настилів, декоративне литво) та відповідального (заготовок поршневих кілець та ін.) призначення.

Бібліографічний список

1. Сплав на основе железа по ТУ У 27.1-00194731-001:2011 [Электронный ресурс] / Режим доступа : [www/ URL: http://ztmc.zp.ua/ru/produksiya/splavnaosnovezheleza](http://www.ztmc.zp.ua/ru/produksiya/splavnaosnovezheleza) - 06.04.2015 г. - Загл. с экрана.
2. Азаров, И. И. Легирование чугунов отходами производства титана [Текст] / И. И. Азаров, Е. А. Ткаченко, М. Н. Беркун // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: тез. докл. науч. – техн. конф. (6-8 сентября 1988) / науч. ред. Ю. А. Шульте – Запорожье: ЗМИ, 1988 – С. 218 – 219.
3. Юзвак, В. М. Использование отходов рудотермического производства титана для получения серого чугуна [Текст] / В. М. Юзвак, Е. А. Ткаченко, М. Н. Беркун // Повышение технико-экономических показателей производства и качества продукции литейных цехов предприятий цветной металлургии : тез. докл. научн. техн. совещания (16-18 сентября 1986, г. Новосибирск). – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1986. – С. 20 – 21.
4. Азаров, И. И. Структура и свойства СЧ, легированного отходами рудотермического производства титановых шлаков [Текст] / И. И. Азаров, Е. И. Ткаченко, И. Н. Бондаренко, М. Н. Беркун // Литейное производство. – 1989. - №5. – С. 29.
5. Денисов, С. И. Использование титанистого чугуна для производства технической дроби [Текст] / С. И. Денисов, Ю. С. Субботин // Металлургия и химия титана : сб. научн. тр. – ТИИ - М.: Металлургия, 1962. – С. 30 – 32.
6. Рудницкий, В. Л. Чугун из отходов титанового производства [Текст] / В. Л. Рудницкий, М. Л. Рудницкий, Э. Н. Корниенко // Литейное производство. – 1974. - №10. – С. 39 – 40.
7. Жуков, А.А. Технологически стабильные процессы получения отливок повышенной прочности и пластичности [Текст] / А.А. Жуков, А.Б. Янченко, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 1992. – №1. – С. 12 - 14.
8. Шульте, Г. Ю. Антифрикционный высокосернистый ковкий чугун [Текст] / Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко // Антифрикционные и износостойкие чугуны : тез. докл. межд. науч. – техн. конф. (15-17 сентября 1992). – Винница: УМК ВО. – 1992. – С. 16.

Стаття надійшла 16 лютого 2015 року

УДК 669.18

С.В.Бейцун, Н.В. Михайловский, В.Ю. Мурдий*

Влияние скважности импульсного режима разогрева сталеразливочного ковша на теплосодержание футеровки

В результате исследования на компьютерной модели показана возможность существенного энергоресурсосбережения при импульсном разогреве сталеразливочного ковша. Получена зависимость теплосодержания футеровки от скважности цикла нагрева.

В результаті дослідження на комп'ютерній моделі показана можливість істотного енергоресурсозбереження при імпульсному розігріві сталерозливного ковша. Отримана залежність тепломісткості футеровки від шпаруватості циклу нагріву.

As a result of research on a computer model shows the possibility of a significant energy saving for the pulse heating of ladle. It is received the dependence of the heat content of the lining from the duty heating cycle.

Введение. С целью снижения энергетических затрат на разогрев сталеразливочных ковшей в последнее время широко применяется импульсный режим, при котором целенаправленное управление тепловым потоком, передаваемым от факела и продуктов сгорания топлива к футеровке ковша, увеличивает температурный напор и поверхность теплообмена, а также интенсивность конвективной теплоотдачи. В результате этого повышаются эффективность использования топлива и КПД процесса [1].

Помимо этого, применение импульсного режима способствует более равномерному прогреву футеровки и снижает вероятность возникновения ее локального перегрева.

Методика исследований. Для моделирования на компьютерной модели изменения теплосодержания футеровки в процессе импульсного разогрева сталеразливочного ковша авторами использован метод конечных элементов, позволяющий численно решать широкий спектр физических задач. В настоящее время существует немало программных продуктов [2, 3] для решения краевых задач, описываемых дифференциальными уравнениями в частных производных. Они позволяют выполнять линейный и нелинейный температурный анализ в плоской и осесимметричной постановке.

Уравнение краевой задачи нестационарной теплопроводности для тела в декартовой системе координат x, y, z имеет вид

$$K_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + K_{zz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где $T = T(x, y, z, t)$ – поле температур; K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} – коэффициенты теплопроводности в направлении x, y, z ; c – удельная теплоемкость материала; ρ – плотность материала; t – время.

Кроме этого, математическая модель содержит граничные условия для решения уравнения (1) и модель теплофизических свойств материала.

В качестве объекта исследования выбран 120-тонный набивной сталеразливочный ковш. Структура футеровки ковша, а также теплофизические свойства ее компонентов в функции температуры приведены в [4].

Ковш представляет собой усеченный цилиндр внутренним диаметром 3,00 м, высотой 4,10 м и конусностью стенки 0,06 с округлым дном. Для создания объемной геометрической модели спроектирован базовый эскиз, представляющий собой половину сечения ковша по диаметру. В эскизе учтены геометрия и расположение каждого слоя футеровки и кожуха ковша. Объемная модель ковша получена с помощью вращения этого эскиза относительно вертикальной оси.

В качестве критерия эффективности разогрева сталеразливочного ковша использовано удельное теплосодержание стенки и дна ковша в характерных сечениях (для стенки – на уровне шлакового пояса, а для дна – по оси ковша), определяемое как

$$I(x) = \rho \delta C(T(x)) T(x), \text{ Дж/м}^2, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала футеровки, кг/м³; δ – его толщина, м; $C(T(x)) = C_0 + b T(x)$ – теплоемкость материала в зависимости от его температуры, Дж/(кг·К); C_0 – теплоемкость материала при 0°С; b – температурный коэффициент; $T(x) = a x + T_{in}$ – профиль температуры, линеаризованный по результатам моделирования.

Величина удельного теплосодержания для k -го слоя футеровки определяется интегралом

* Бейцун Сергей Викторович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н., Михайловский Николай Владимирович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н., Мурдий Владислав Юрьевич, студент НМетАУ.

Рецензент, Губинский Михаил Владимирович, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор.

$$I_k = \int_0^{\delta_k} I_k(x) dx_k = \int_0^{\delta_k} \rho_k (C_{0k} + b_k (T_{0k} + a_k x)) (T_{0k} + a_k x) dx_k. \quad (3)$$

в результате интегрирования которого получено выражение

$$I_k = \rho_k \left[T_{0k} (C_{0k} + b_k T_{0k}) \delta_k + a_k (C_{0k} + 2b_k T_{0k}) \delta_k^2 / 2 + a_k^2 b_k \delta_k^3 / 3 \right]. \quad (4)$$

Удельное теплосодержание стенки и днища равно, соответственно, сумме удельных теплосодержаний соответствующих слоев футеровки в указанных сечениях

$$I = \sum_{k=1}^n I_k. \quad (5)$$

Для сравнения эффективности режимов разогрева использовано отношение величины удельного теплосодержания футеровки ковша I_r полученной при импульсном режиме разогрева, к величине удельного теплосодержания I_0 при непрерывном нагреве за тот же интервал времени

$$K_I = I_r / I_0. \quad (6)$$

Скважность цикла импульсного нагрева S определяется как

$$S = \frac{T_{im}}{\tau_{im}} = \frac{1}{D}. \quad (7)$$

где T_{im} – период циклов нагрева, τ_{im} – длительность нагрева, D – коэффициент заполнения цикла.

Для оценки максимального влияния величины скважности цикла S на эффективность разогрева футеровки ковша приняли цикл нагрева равным всему времени сушки и разогрева ковша – 24 часа, температуру поверхности футеровки в период нагрева равной 1100°C , а ее температуру во время паузы равной температуре окружающей среды 30°C . На созданной модели последовательно просчитали разогрев ковша при указанных граничных условиях для значений скважности цикла S от 1,1 до 2. На рис.1 представлены графики изменения относительного удельного теплосодержания K_I футеровки стенки (1) и днища (2) ковша в зависимости от скважности цикла S .

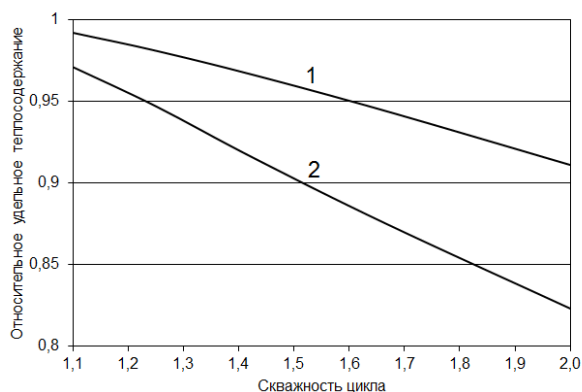


Рисунок 1 – Зависимость относительного удельного теплосодержания футеровки стенки (1) и днища (2) ковша от скважности цикла нагрева

Как видно из рис.1, приемлемые условия разогрева ковша (с 5%-м недогревом футеровки) обеспечиваются при скважности циклов нагрева не более 1,25. Если в первом приближении предположить пропорциональность расхода топлива величине температуры внутренней поверхности футеровки, то экономия энергоресурсов при импульсном разогреве данного ковша может достигать 20%.

Вывод. В результате исследования на компьютерной модели установлено влияние скважности цикла импульсного режима нагрева на теплосодержание футеровки ковша. Данные результаты могут быть полезны для энергоресурсосбережения при подготовке сталеразливочных ковшей.

Библиографический список

1. Сушенко А.В. Разработка и промышленное освоение импульсного режима отопления стенов для сушки и разогрева сталеразливочных ковшей / А.В. Сушенко, О.В. Носоченко, М.Л. Хазнаферов и др. // Металлург. – 2002. – №9. – с.45-47.
2. ELCUT. Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Руководство пользователя. – СПб : ООО «Тор», 2013. – 295 с.
3. Бруйка В.А. Инженерный анализ в ANSYS Workbench: Учебное пособие / В.А. Бруйка, В.Г. Фокин, Е.А. Солдусова и др. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2010. – 271 с.
4. Бейцун С.В. Исследование на компьютерной модели разогрева сталеразливочных ковшей / С.В. Бейцун, Н.В. Михайловский, В.Ю. Мурдий // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2015. – Вып. 30. Т. 1. – С. 105-111.

Статья поступила 19 января 2015 года

С.А. Карпенко, Л.П. Грес., В.П. Иващенко, В.И. Набока, А.П. Фоменко,
С.Е. Сафонов, М.Ю. Иванов*

Исследование причин низкой стойкости теплообменников для нагрева компонентов горения воздуходогревателей ДП-2 ОАО «Запорожсталь»

Показано, что основной причиной низкой стойкости теплообменников для нагрева компонентов горения является низкотемпературная сернокислотная коррозия металла. Для ее устранения необходимо усовершенствовать как конструкцию теплообменников, так и температурно-тепловой режим их эксплуатации.

Показано, що основною причиною незначної стійкості теплообмінників для нагрівання компонентів горіння є низькотемпературна сірчанокислотна корозія металу. Для її знешкодження необхідно удосконалити як конструкцію теплообмінників, так і температурно-тепловий режим їх експлуатації.

It's shown that the root cause of the heat exchangers' low stability to heat combustion particles is the low-temperature sulfuric acid corrosion of metal. It's required to improve both structure of heat exchangers and temperature and thermal rates to fix it.

Введение. Теплота сгорания доменного газа не может обеспечить заданную температуру дутья (1200-1250°C). Для обеспечения соответствующей температуры под куполом воздуходогревателей (1350-1400°C) вынуждены доменный газ обогащать природным. При этом более предпочтительным оказывается нагрев компонентов горения в теплообменниках за счет утилизации теплоты уходящих дымовых газов [1]. На передовых зарубежных предприятиях для этих целей широко используют теплообменники различных конструкций [2,3].

Современное состояние вопроса. Впервые в Украине в конце 2004 г. на ДП-2 ОАО «Запорожсталь» введена система теплообменников для нагрева компонентов горения, что позволило стабильно нагревать дутье до 1200-1220°C и экономить 13-15 млн. м³/год природного газа.

Однако после 3,5 лет эксплуатации теплообменник для нагрева воздуха вышел из строя. Исследования показали [4], что основной

причиной разрушения трубчатки теплообменника является низкотемпературная сернокислотная коррозия.

Первый срок службы теплообменника для нагрева доменного газа составил – 8,2 года, а после его замены и усовершенствования теплового режима он до сих пор находится в эксплуатации. В апреле 2015 г. в период капитального ремонта III-разряда печи выполнено обследование состояния этого теплообменника, прослужившего 2,4 года. Его трубчатка находилась в удовлетворительном состоянии: межтрубное пространство низкотемпературной части секции в районе входа доменного газа частично заполнено отложениями, которые легко отделялись, усредненная масса этих отложений имела химический состав, показанный в табл. 1.

Видно, что эти отложения, как наблюдалось в предыдущем случае [4], являются остаточной пылью доменного газа и продуктом химической реакции серной кислоты с металлом.

Таблица 1 - Химический состав усредненной массы отложений, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	S
1,84	0,56	0,56	0,14	44,77	56,45	0,16	0,21	0,50	7,83

* Карпенко Сергей Анатольевич, председатель правления концерна «СоюзЭнерго»,
Грес Леонид Петрович, профессор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н.,
Иващенко Валерий Петрович, первый проректор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор,
Набока Владимир Иванович, начальник технического управления ОАО «Запорожсталь», к.т.н.,
Фоменко Александр Павлович, главный специалист по аглодоменному производству ОАО «Запорожсталь»,
Сафонов Сергей Евгеньевич, начальник доменного цеха ОАО «Запорожсталь»,
Иванов Михаил Юрьевич, научный сотрудник Национальной металлургической академии Украины.
Рецензент, Губинский Михаил Владимирович, зав. каф. Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор.

Восстановительные ремонты теплообменника для нагрева воздуха проводились два раза. Первый срок службы составил 3,5, а второй – 2,3 года. Причиной последней его остановки была низкая газоплотность, так как из-за образования щелей в трубах часть воздуха попадала в дымовые газы, что привело к значительному росту концентраций кислорода в них. Так как эти отработанные дымовые газы использовали для подготовки сушильного агента ПУТ, где имеются ограничения по кислороду, то теплообменник был отключен. По истечении 4-х лет он был демонтирован в период ремонта печи (22.12.2014 г.), а затем заменен и введен в эксплуатацию в январе 2015 г.

Исследования состояния теплообменника для нагрева воздуха после его демонтажа.

Исследования состояния теплообменника перед первым восстановительным ремонтом показали, что основной причиной его разрушения была низкотемпературная сернокислотная коррозия. Она образуется при условии, когда температура стенки труб ниже температуры точки росы серной кислоты. В этот период эксплуатации температура дымовых газов на выходе теплообменника часто составляла 90-110°C, что значительно ниже температуры точки росы (120-125°C) для существующих концентраций оксидов серы.

После первого восстановительного ремонта теплообменника был изменен его температурно-тепловой режим. Однако, в осенне-зимний период его поддерживать было практически невозможно. Осмотр теплообменника перед вторым восстановительным ремонтом показал,

что его состояние значительно лучше, чем в предыдущий период эксплуатации.

Верхние две высокотемпературные секции находились в удовлетворительном состоянии. Трубы не корродированы, внутри них и в межтрубном пространстве отсутствуют какие-либо отложения. Наружная поверхность труб несколько окислена и имеет светло-коричневый цвет, характерный для окисленной поверхности в окружающем воздухе (рис.1.). Окисленная пленка толщиной 0,1-0,2мм ровно и плотно примыкает к наружной поверхности труб. Аналогичное состояние труб на их внутренней поверхности. Состояние двух нижних низкотемпературных секций отличается от двух предыдущих. Межтрубное пространство на всю его длину (3520мм) заполнено желтовато-серой массой в виде неровных спекшихся гранул со средним диаметром 2-6мм (рис.2.). Эта масса рыхлая и под действием незначительных усилий отделяется и разрушается на отдельные гранулы. На расстоянии 500-600мм от входа в трубную доску холодного воздуха межтрубное пространство полностью заполнено этими отложениями и таким образом этот участок труб не омывался дымовыми газами (рис. 3.). Далее по ходу движения воздуха до соединительной перегородки труб (1160-1260мм) межтрубное пространство заполнено отложениями на 60-80%.

Зазор между трубами до конца секций практически не изменяется и заполнен на 20-40% отложениями. Внутри труб, где проходит воздух, отсутствуют какие-либо отложения, а внутренняя поверхность имеет окисленный слой толщиной 0,1-0,2мм (рис.4.).



Рисунок 1 - Общий вид верхней высокотемпературной секции теплообменника для нагрева воздуха



Рисунок 2 - Средняя часть низкотемпературной секции теплообменника для нагрева воздуха



Рисунок 3 - Низкотемпературная секция, примыкающая к входу холодного воздуха

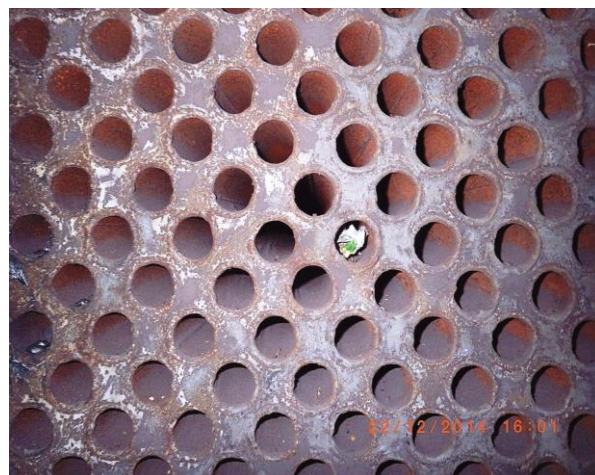


Рисунок 4 - Состояние труб и трубной доски низкотемпературной секции на входе холодного воздуха

Отложения на поверхности труб этих секций по всей их длине пористые и слоистые. Первый слой, находящийся непосредственно на поверхности труб, аналогичен слою на трубах верхних секций. Второй слой толщиной 1,5-2,0мм имеет темно-коричневый цвет с металлическим блеском, напоминающий окалину. Он легко отделяется от первого слоя. Третий слой (2,5-3,0мм) является переходным между вторым слоем и массой, заполняющей межтрубное пространство. Он имеет темно-желтый цвет и также легко отделяется.

Таким образом, явных следов низкотемпературной сернокислотной коррозии труб, как было выявлено ранее, не наблюдалось.

Выполнен химический анализ отложений в теплообменнике (табл.2):

- проба 1 – отложения в межтрубном пространстве;
- проба 2 – промежуточный слой между отложениями в межтрубном пространстве и трубами;
- проба 3 – окисленный слой на поверхности труб.

Таблица 2 - Химический анализ отложений в теплообменнике для нагрева воздуха, %

Номер пробы	SiO ₂	AlO ₃	CaO	MgO	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	ППП*	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	S
1	0,34	0,12	0,85	0,08	26,51	14,31	21,95	59,75	0,06	0,33	0,14	18,21
2	0,22	0,15	0,39	0,07	56,46	1,30	79,29	18,14	0,06	0,16	0,15	2,47
3	0,36	0,13	0,27	0,17	84,99	–	–	–	0,07	0,14	0,43	0,142

ППП* – потери массы при прокаливании.

Видно, что максимальное содержание серы (18,21%) находится в отложениях межтрубного пространства, а железа – в окисленном слое на поверхности труб (84,99%). Наличие в отложениях других элементов (SiO₂, Al₂O₃, CaO и др.) связано с их содержанием в остаточной пыли продуктов сгорания доменного газа. В воздухонагреватели пыль попадает с вентиляторным воздухом и газом, что

подтверждается химическим составом этой пыли (табл. 3).

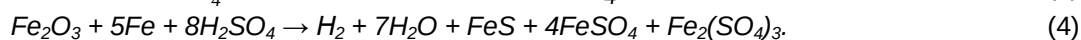
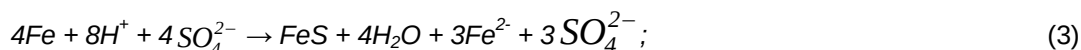
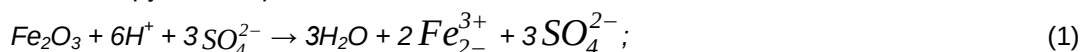
Исследования показали, что количество заполняемой массы отложений по длине трубок различно. На участке подачи холодного воздуха оно максимальное, а затем по длине трубок холодной секции постепенно снижается. В горячей секции теплообменника эти отложения отсутствуют.

Таблица 3 - Химический состав пыли, %

Наименование пыли	SiO ₂	Оксиды железа	MnO	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	S
1. Пыль вентиляторного воздуха	9,30	18,30	0,74	18,50	1,20	1,44	6,25
2. Колошниковая пыль	9,66	52,52	0,11	10,75	0,99	–	0,45

Низкотемпературная коррозия – это многостадийный процесс, происходящий на поверхности стальных труб и сопровождающий

образование на них отложений. Этот процесс можно описать следующими уравнениями.



Из этих уравнений следует, что продукты коррозии состоят из сернокислых закиси и окиси железа, что подтверждается химическим анализом отложений на трубах (табл. 2).

Таким образом, отложения в межтрубном пространстве теплообменников представляют собой продукты сернокислотной коррозии и остаточной пыли доменного газа, которая коагулировалась в результате образования конденсата.

Выводы.

1. Подогрев компонентов горения в воздухонагревателях за счет утилизации теплоты их уходящих дымовых газов позволяет поддерживать температуру дутья 1200-1220°C при использовании только доменного газа, экономя 13-15 млн. м³/год природного газа на одной печи.

2. Основной причиной разрушения трубчатки теплообменника является низкотемпературная сернокислотная коррозия. Температура дымовых газов на выходе теплообменников часто составляла до 110°C, что значительно ниже

температуры точки росы кислоты (120-125°C) для существующих концентраций оксидов серы.

3. Срок службы теплообменника для нагрева доменного газа значительно больше, чем для нагрева воздуха, так как начальная температура газа в течение года мало изменяется и равна 50-60°C.

4. Отложения в межтрубном пространстве теплообменников представляет собой продукты сернокислотной коррозии металла и остаточной пыли доменного газа, которая коагулировалась в результате образования конденсата.

5. Существующая конструкция теплообменников и условия их службы не обеспечивают длительный срок их службы. В связи с этим необходимо усовершенствовать как конструкцию теплообменников, так и их температурно-тепловой режим, который должен позволять увеличивать температуру отходящих из теплообменников дымовых газов таким образом, чтобы ее значение было на 15-20°C больше температуры точки росы серной кислоты.

Библиографический список

1. Теплообменники доменных печей: Монография. / Л.П. Грес, С.А. Карпенко, А.Е. Миленина / под общей ред. д.т.н., проф. Л.П. Греса. – Д.: Пороги, 2012. – 491 с.
2. Peter Heinrich. Heat recovery in blast furnace stove plants /MPT/ "Metallurgical plant and technology", 1982. – № 3. – Р. 20-35.
3. Байер В., Герман Г., Меринг Г.-Г., Вестердорф Х. Замена высоко-калорийного газа в коксодоменной смеси доменным газом и использование тепла отходящих газов воздухонагревателей // Черные металлы, 1986. – № 24. – С. 38-44.
4. Грес Л.П., Миленина А.Е., Карпенко С.А. Повышение срока службы системы утилизации теплоты отходящих дымовых газов блока доменных воздухонагревателей // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2011. – № 2. – С. 14-16.

Статья поступила 02 февраля 2015 года

УДК 620.197:669.2

А. А. Внуков, А. Н. Головачев *

Влияние условий электроосаждения на свойства цинковых покрытий на чугунных изделиях

Изучены закономерности совместного влияния технологических факторов процесса электролиза (плотности тока, температуры электролита и концентрации основных компонентов) на свойства гальванических цинковых покрытий на чугунных изделиях. Определены оптимальные уровни основных технологических параметров электроосаждения цинка на чугунные изделия с целью обеспечения заданных характеристик покрытий во время всего периода эксплуатации.

Вивчено закономірності спільного впливу технологічних факторів процесу електролізу (густини струму, температури електроліту і концентрації основних компонентів) на властивості гальванічних цинкових покриттів на чавунних виробах. Визначені оптимальні рівні основних технологічних параметрів електроосадження цинку на чавунні вироби з метою забезпечення заданих характеристик покриттів під час усього періоду експлуатації.

Studied combined influence of technological factors of the electrolysis process (current density, temperature and electrolyte concentration of the main components) on the properties of galvanic zinc coatings on cast iron products. Defined optimal levels of the main technological parameters of zinc electroplating on cast iron products to ensure specified performance of coatings during the entire period of operation.

Постановка проблемы. Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных деталей, стальных листов, проволоки, деталей ширпотреба и других, работающих в наружной атмосфере различных климатических районов в атмосфере, загрязненной SO_2 , а также в закрытых помещениях с умеренной влажностью и в помещениях, загрязненных газами и продуктами сгорания. Кроме того, цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии водопроводных труб, питательных резервуаров, предметов домашнего обихода (из черного металла), соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60-70°C, а также для защиты изделий из черного металла от бензина и масла (бензобаки, бензино- и маслопроводы) и др. [1].

Для покрытия цинком применяют способы погружения изделий в расплавленный цинк (горячий способ цинкования), цементации (диффузионный метод), металлизации распылением расплавленного металла из пульверизатора, контактный, электролитический. Наиболее распространены в промышленности горячий и электролитический способы цинкования. Электролитический способ — наиболее рациональный и совершенный способ цинкования, получивший широкое распространение в промышленности для защиты стальных и чугунных изделий от коррозии. Он имеет ряд значительных преимуществ, по сравнению с другими способами цинкования [2]:

- при электролитическом цинковании стальных

и чугунных металлоизделий сплав между железом основы и цинком не образуется, поэтому цинковое покрытие не содержит примеси основного металла, загрязнения его другими металлами (железом, свинцом) весьма незначительны и их количество не превышает сотых долей процента;

- полученное при нормальных условиях электролитическое цинковое покрытие отличается значительно меньшей хрупкостью, чем покрытия цинком, наносимые другими способами, оно обладает большей пластичностью и хорошей сцепляемостью с основным металлом;

- электролитический способ позволяет точно регулировать количество наносимого на поверхность цинка и получать на изделиях несложной конфигурации достаточно равномерные покрытия. В связи с этим расход цинка на покрытие значительно меньше, чем при других способах. Потери цинка, неизбежные при горячем способе, в данном случае незначительны, а экономия металла при электролитическом способе по сравнению с горячим составляет 50% и более.

В процессе цинкования возникают неполадки, приводящие к отслаиванию покрытия. В результате появления данного дефекта резко снижается коррозионная стойкость изделия в целом. Причины возникновения данного дефекта покрытия могут быть следствием влияния фактора, принадлежащего к одной из следующих групп технологических параметров [3, 4]:

- параметры подготовки поверхности изделия

*Внуков Александр Александрович, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,

Головачев Артем Николаевич, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,

Рецензент, Хрычиков Валерий Евгеньевич, зав.каф. Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор.

перед нанесением покрытия;

- состав электролита для цинкования;
- технологические параметры цинкования (режимы цинкования).

Механизмы влияния отдельных параметров электролиза на процессы структурообразования и свойства катодного осадка изучены и представлены в ряде работ [5].

Однако, для возможности регулирования свойств цинкового покрытия и эффективного управления процессами электросаждения необходимо понимать механизмы совместного влияния основных параметров процесса электролиза на структуру и эксплуатационные свойства покрытия.

В этой связи значительный интерес представляет вопрос о степени влияния параметров электролиза, т.е. количественной оценки их влияния, а также совместного действия различных факторов, наличия или отсутствия синергизма, при котором суммарный эффект превышает действие каждого из них в отдельности [6].

Решение этих вопросов позволит оптимизировать режим электролиза и прогнозировать свойства покрытия.

Цель и задача исследования. Цель исследования – определение оптимальных режимов процесса цинкования и состава электролита для получения сплошного цинкового покрытия на чугунных изделиях, обладающего требуемой коррозионной стойкостью и хорошей адгезией.

Задача исследования – оценить степень совместного влияния плотности тока и температуры электролита, а также концентрации его основных компонентов на коррозионную стойкость, толщину и структуру цинкового покрытия на чугунных изделиях.

Методика исследования. В качестве образцов для нанесения цинкового покрытия были взяты фрагменты водопроводных муфт с резьбовой поверхностью из серого чугуна, не подвергнутые какой-либо специальной обработке поверхности.

Процесс электролитического осаждения цинка вели с использованием цинкового растворимого

анода по режиму максимально приближенному к условиям, используемым на промышленных участках гальванического цинкования.

Цинкование производили в электролите следующего состава, г/л:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250-500 г/л;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 80-200 г/л;
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л;
- трилон Б – 1 г/л.

Коррозионные испытания проводили в условия, имитирующих соляной туман, и в гидрокамере Г-4.

Результаты исследования. В процессе исследований было проведено две серии опытов. В первой серии опытов изучали совместное влияние плотности тока (i_k , А/дм²), концентрации цинкового купороса (C_{ZnSO_4} , г/л) и концентрации сернокислого натрия ($C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, г/л) на коррозионную стойкость покрытия.

Во второй – исследовали совместное влияние плотности тока (i , А/дм²), концентрации цинкового купороса (C_{ZnSO_4} , г/л) и температуры электролита (t , °С) на коррозионную стойкость покрытия.

В качестве показателей коррозионной стойкости использовали отрицательный массовый показатель (K_m , г/м²·час), рассчитанный после испытаний в гидрокамере Г4, и степень коррозионного поражения поверхности (X_A , %), определенную после испытаний в условиях статического воздействия жидкости (3% NaCl).

Кроме определения коррозионной стойкости покрытий оценивали их внешний вид, толщину и структуру металлографическим методом.

Для обработки полученных данных использовали методы математической статистики и, в частности, метод полного факторного эксперимента (ПФЭ 2³), который позволяет наиболее адекватно оценить полученные данные и построить математические модели, которые дают возможность с достаточной высокой вероятностью оценить степень влияния рассмотренных факторов на свойства покрытия.

Уровни факторов по двум проведенным сериям опытов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 - Уровни факторов в первой серии опытов

Интервал варьирования и уровни факторов	Плотность тока, i_k , А/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, г/л
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3
Нулевой уровень $X_i=0$	2	150	140
Интервал варьирования ΔX_i	1	100	60
Нижний уровень $X_i=-1$	1	250	80
Верхний уровень $X_i=+1$	3	500	200

Таблица 2 - Уровни факторов во второй серии опытов

Интервал варьирования и уровни факторов	Плотность тока, i_k , А/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	Температура, t , °C
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3
Нулевой уровень $X_i=0$	2	150	40
Интервал варьирования ΔX_i	1	100	20
Нижний уровень $X_i=-1$	1	250	20
Верхний уровень $X_i=+1$	3	500	60

Результаты определения коррозионной стойкости покрытий в двух сериях опытов приведены в табл. 3 и 4. В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения математических моделей, приведенные в табл. 5.

Результаты металлографических исследований толщины и структуры покрытий в двух сериях опытов приведены на рис. 1 и 2.

Таблица 3 - Результаты определения коррозионной стойкости покрытий в первой серии опытов

№ опыта	Факторы			K_m , г/м ² ·час	X_A , %
	i_k , А/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	$C_{Na_2SO_4}$, г/л		
1	3	500	200	0,0053	2
2	1	500	200	0,048	80
3	3	250	200	0,0064	5
4	1	250	200	0,037	60
5	3	500	80	0,0057	2
6	1	500	80	0,042	75
7	3	250	80	0,0071	7
8	1	250	80	0,033	60

Таблица 4 - Результаты определения коррозионной стойкости покрытий во второй серии опытов

№ опыта	Факторы			K_m , г/м ² ·час	X_A , %
	i_k , А/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	t , °C		
1	3	500	60	0,022	10
2	1	500	60	0,19	90
3	3	250	60	0,031	15
4	1	250	60	0,10	80
5	3	500	20	0,0053	2
6	1	500	20	0,042	75
7	3	250	20	0,0071	7
8	1	250	20	0,033	60

Таблица 5 - Уравнения математических моделей

Серия опытов	Уравнение
1	$K_m = 4,588 - 2,412 \cdot i_k - 0,0431 \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,0305 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,022 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,0097 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} + 0,000465 \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,00188 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ $X_A = 10,074 - 6,0543 \cdot i_k - 0,0406 \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,023 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,035 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,011 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} + 0,0017 \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4}, \%$
2	$K_m = 5,355 - 3,513 \cdot i_k - 0,0221 \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,02 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,011 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,0033 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$ $X_A = 15,366 - 7,56 \cdot i_k + 0,09 \cdot C_t - 0,019 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,081 \cdot i_k \cdot C_t + 0,005 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4}, \%$

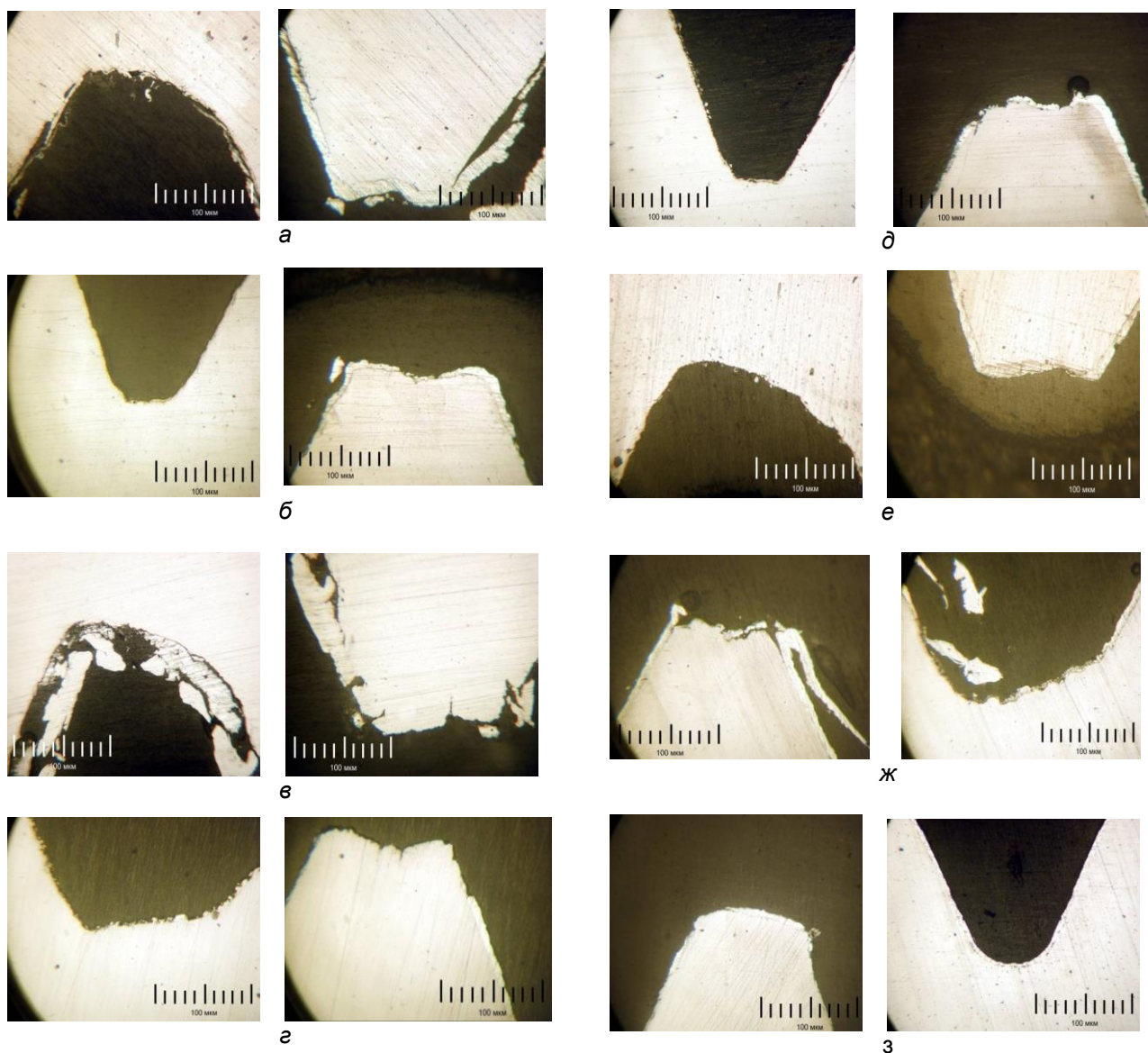


Рисунок 1 - Микрофотографии цинковых покрытий, полученных при разных режимах цинкования в первой серии опытов: а - 1 A/дм^2 , 500 г/л ZnSO_4 , $200 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; б - 3 A/дм^2 , 500 г/л ZnSO_4 , $80 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; в - 1 A/дм^2 , 500 г/л ZnSO_4 , $80 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; г - 3 A/дм^2 , 500 г/л ZnSO_4 , $200 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; д - 1 A/дм^2 , 250 г/л ZnSO_4 , $200 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; е - 3 A/дм^2 , 250 г/л ZnSO_4 , $200 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; ж - 1 A/дм^2 , 250 г/л ZnSO_4 , $80 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$; з - 3 A/дм^2 , 250 г/л ZnSO_4 , $80 \text{ г/л Na}_2\text{SO}_4$

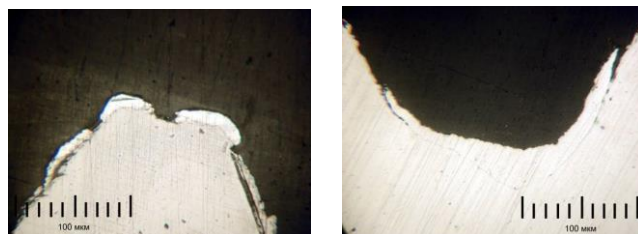


Рисунок 2 - Микрофотографии цинковых покрытий, полученных во второй серии опытов: 1 A/дм^2 , 500 г/л ZnSO_4 , 60°C

Выводы.

1. Наибольшее влияние на коррозионную стойкость цинковых покрытий из рассмотренных параметров имеет плотность тока. При повышении плотности тока от 1 A/дм^2 до 3 A/дм^2 в

обеих сериях опытов происходит повышение коррозионной стойкости покрытий.

Это в первую очередь связано с тем, что при большей плотности тока покрытие имеет

значительно более плотную структуру и практически не имеет дефектов (рис. 1, з, е).

2. Повышение содержания цинкового купороса в растворе приводит к образованию более толстых, но менее плотных по структуре покрытий, склонных к растрескиванию благодаря значительному уровню напряжений в покрытии (рис. 1, а, в). Поэтому можно рекомендовать вести цинкование с невысоким содержанием $ZnSO_4$ в электролите (250-300 г/л).

3. Концентрация сульфата натрия в электролите практически не влияет на рассмотренные свойства в заданном интервале значений.

4. Повышение температуры электролита вплоть до верхней точки интервала варьирования приводит к образованию плотных, но достаточно тонких не сплошных легко отслаивающихся покрытий (рис. 2). В связи с этим можно рекомендовать избегать повышения температуры электролита в процессе цинкования.

Библиографический список

1. Шлугер М. А. Гальванические покрытия в машиностроении / М. А. Шлугер. – М.: Машиностроение. 1985. – 240 с.
2. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование, свинцевание / В. А. Ильин. – Л.: Машиностроение, 1983. – 87 с.
3. Дасоян М. А. Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян, И. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова. – Л.: Машиностроение. 1989. – 391 с.
4. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия,
5. Внуков А. А. Исследование влияния функциональных добавок и способа подготовки поверхности металлоизделий на процесс электроосаждения и свойства цинковых покрытий / А. А. Внуков, А. О. Симонов, В. О. Белая // Новости науки Приднепровья. – 2012. – № 1-2 – С. 55-60.
7. Внуков А. А. Исследование совместного влияния параметров электрокристаллизации на морфологию и дисперсность частиц порошка никеля / А. А. Внуков, А. Н. Головачев, В. А. Асмолков // МиТОМ. – 2012. – № 3-4 – С. 75-81.

Статья поступила 02 марта 2015 года

УДК 621.771.07

В.Т. Калинин, Н.В.Сусло, В.А. Кривошеев, Д.И.Навроцкий

Обработка чугуна брикетированными модификаторами для повышения свойств литых мелющих шаров

Исследовано влияние различных дисперсных модификаторов на качество литых шаров и обоснован их выбор для обработки чугунных расплавов. Установлено, что требованиям предлагаемым для использования в качестве тугоплавких модификаторов отвечает карбонитрид титана (TiCN). Исследование опытно-промышленной партии шаров на ПАТ «Арселор Миттал Кривой Рог» показало увеличение их твердости с 45 до 60 HRC, эксплуатационной стойкости - с 22 до 27%, а также уменьшение затрат шаров с 0,5 - 0,8% до 0,13 - 0,3% от массы переработанной руды.

Досліджено вплив різних дисперсних модифікаторів на якість литих куль і обґрунтований їх вибір для обробки чавунних розплавів. Встановлено, що вимогам, пропонованим для використання в якості тугоплавких модифікаторів, відповідає карбонітрид титану (TiCN). Порівняльне дослідження дослідно-промислової партії куль та куль відлитих по діючій технології на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» показало збільшення їх твердості з 45 до 60 HRC, експлуатаційної стійкості - з 22 до 27%, а також зменшення витрати куль з 0,5 - 0,8% до 0,13 - 0,3% від маси перероблюваної руди.

The effect of various modifiers disperse the quality of cast balls and justified their choice for the treatment of cast iron melts. It is established that the requirements proposed for use as a refractory modifiers responsible titanium carbonitride (TiCN). The study pilot batch of balls on the PJSC "ArcelorMittal Kryviy Rih" has shown an increase in their hardness from 45 to 60 HRC, operational stability - from 22 to 27% as well as reducing the cost of balls with 0,5 - 0,8% to 0,13 - 0,3% by weight of the ore processed.

Введение. При производстве на Украине чугунных мелющих шаров наибольшее применение получила конвейерно - кокильная шаролитейная установка типа ККУ-1. От качества и эксплуатационных характеристик мелющих шаров зависит эффективность работы шаровых мельниц (производительность, качество помола и др.). Наиболее важными эксплуатационными характеристиками шаров является твердость и удароизносостойкость, т.к. при работе мельницы шары подвергаются удару и истиранию, а эти характеристики зависят от качества шаров: соответствия химическому составу, наличия усадочных дефектов, макро- и микроструктуры. Настоящее исследование, направлено на повышение стойкости мелющих шаров Ø60 мм из чугуна, полученного путем модифицирования дисперсными и нанодисперсными (менее 0,1мкм или 100нм) материалами.

Цель исследования. Цель работы - снижение дефектов чугунных мелющих шаров и повышение их эксплуатационных характеристик (твердости, ударной прочности и эксплуатационной стойкости) при сохранении производительности конвейерно - кокильной шаролитейной установки, разработка рекомендаций по освоению технологического процесса отливки шаров высокого качества.

Основные результаты. Наиболее перспективным направлением в области модифицирования чугунов является применение нанодисперсных модификаторов, которые эффективно влияют на кристаллизацию

графитовой фазы, первичное зерно чугуна и неметаллические включения, активизируя последние как дополнительные гетерогенные центры графитизации.

Рассматривая процесс модифицирования с позиции взаимодействия модифицирующих добавок с чугуном расплавом, все применяющиеся материалы можно разделить на три группы: растворимые, тугоплавкие и разлагаемые. К растворимым добавкам относятся известные модификаторы графитизирующего и сфероидизирующего действия (Si, Al, C, Ti, Sr, Mg, PЗМ, Y и др.), а также порошки и гранулы металлов, оказывающие инокулирующее действие на расплав. К тугоплавким малорастворимым модификаторам относятся порошки соединений с высокой температурой плавления (TiC, TiN, TiCN, VC, ZrC, WC и др.), оказывающие инокулирующее действие. К модификаторам, разлагаемым в расплаве, относятся: SiC, Ca₂C, Si₃N₄, AlN, графитизирующего действия и Mg₂Si, Mg₃N₂, MgC₂ сфероидизирующего действия.

Для повышения ударо- и износостойкости чугунных мелющих шаров наиболее целесообразно применять инокулирующее модифицирование. Основными критериями оценки модифицирующей эффективности тугоплавких соединений являются: температура плавления, изменение энтальпии образования, тип проводимости и растворимость в расплаве. Чем выше термодинамическая устойчивость соединения, больше разница температур

*Калинин Василий Тимофеевич, профессор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., Сусло Наталья Валерьевна, доцент Криворожского металлургического института ГВУЗ «Криворожский национальный университет», Кривошеев Владимир Андреевич, вед. научн. сотр. Национальной металлургической академии Украины, к.т.н., Навроцкий Денис Иванович, студент Национальной металлургической академии Украины.
Рецензент, Хрычиков Валерий Евгеньевич, зав. каф. Национальной металлургической академии Украины, д.т.н., профессор.

плавления соединения и расплава, меньше растворимость и наличие электронного сродства модификатора и расплава, тем выше его эффективность. Сравнительный анализ термодинамических показателей тугоплавких малорастворимых соединений позволил расположить их в убывающий по модифицирующей эффективности ряд: $\text{TiCN} \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{ZrC} \rightarrow \text{TiN} \rightarrow \text{ZrN} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{WC} \rightarrow \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{SiC}$. На основании проведенного анализа для исследований выбраны 4 наномодификатора – TiCN , TiC , B_4C и SiC и проведены экспериментальные плавки по модифицированию чугуна для выплавки мелких шаров.

Расчетные и экспериментальные данные показали, что наноматериалы имеют в расплаве достаточно высокую кинетическую стойкость, практически равномерно распределяясь по высоте расплава в ковше. Полностью удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к тугоплавким инокулирующим модификаторам, является соединение титана с углеродом и азотом - карбонитрид титана (TiCN).

Макроструктура отлитых шаров подтверждает правильность выбора в качестве эффективного нанодисперсного модификатора - карбонитрида титана. Шары, отлитые из модифицированного TiCN чугуна имеют незначительные усадочные дефекты, которые расположены в середине отливки и не приводят к их расколу в процессе эксплуатации в сравнении с макроструктурой шаров из немодифицированного и модифицированного SiC , TiC и B_4C чугунов.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что оптимальным количеством модифицирующей присадки является 0,030...0,035% TiCN . При этом наиболее эффективной структурой шаров является наличие отбела глубиной до 10,0 мм в поверхностном слое, переходной зоны и перлитно-ферритной матрицы с мелкодисперсным графитом в сердцевине [1].

При использовании нанодисперсных материалов наиболее эффективным является введение их в ковш в виде брикетов. Сформулированы требования к модифицирующим брикетам и разработана технология производства брикетов путем их прессования [2-3].

Проведены опытно-промышленные исследования по определению рационального состава брикетов. Обработку расплава проводили в 1-тонном ковше с перегородкой "сэндвич - процессом" и дальнейшей разливкой на конвейерно-кокильной установке при расходе нанодисперсного карбонитрида титана (TiCN) в количестве 0,030 - 0,035% от массы металла.

Установлено, что оптимальным является следующий состав брикета: 65 - 70% нанодисперсного порошка TiCN , частицы

которого служат дополнительными центрами кристаллизации, измельчая дендритную структуру аустенита, и 30 - 35% органического связующего в виде отходов мукомольного производства.

Дополнительно исследовали влияние органического связующего на деструкцию брикета и связанное с этим время его растворения в расплаве. Органическое связующее является естественным полимером, в состав которого входят азотнокислые и уксуснокислые эфиры с чрезвычайно высокой реакционной способностью. Интенсивная газификация таких брикетов позволила совместить процесс растворения модификатора в расплаве с процессами повышения температуры на контакте поверхности брикета с расплавом и за счет этого значительно уменьшить время его растворения.

Анализ результатов проведенных исследований по газификации брикетов показал, что процесс его деструкции связан с разрывом тела брикета под действием внутреннего давления, связанного с выделением газов из брикета, в связи с более высокой теплотворной способностью связки по сравнению с теплотворной способностью наполнителя (TiCN), а также с освобождением пространства в брикете, занятого связующим (в связи с его газификацией), приводящее к повышению пористости брикета и постепенному уменьшению его размеров. В связи с этим, время растворения брикета за счет проникновения в эти поры металла уменьшается с 8...10 до 4...5 мин и увеличивается усвоение модификатора до 95...97%.

Для определения влияния температуры заливки на величину усадочных дефектов проведено компьютерное моделирование процессов заливки и кристаллизации чугуна в кокиле конвейерно-кокильной установки.

Анализ результатов моделирования показал, что повышение температуры заливки шаров до 1380°C увеличивает объем усадочных раковин. Исходя из полученных результатов рекомендуется температура заливки в пределах 1280 - 1320°C.

Результаты испытаний механических свойств шаров опытно-промышленной партии, отлитой на конвейерно - кокильной шаролитейной установке ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», показали, что твердость шаров из модифицированного чугуна по сравнению с шарами серийной технологии повысилась в среднем с 45 до 60 HRC, ударная стойкость - с 25 до 32 ударов.

Эксплуатационные испытания шаров, модифицированных брикетированным нанодисперсным материалом, показали, что их эксплуатационная стойкость на 22-27% выше, чем шаров серийного производства; расход

шаров уменьшился с 0,5 - 0,8% до 0,13 - 0,30% от массы перерабатываемой руды.

Выводы. Установлено, что наиболее эффективным модификатором при отливке является нанодисперсный (менее 0,1 мкм) порошок карбонитрида титана (TiCN). Разработана и прошла опытно-промышленную проверку технология ввода наноматериала в виде брикетов, при которой уменьшается время растворения с 8 - 10 до 4 - 5 мин и увеличивается усвоение модификатора до 95 - 97%.

Отлита опытно - промышленная партия шаров из чугуна, модифицированного брикетами на основе нанодисперсного TiCN, и проведено сравнительное испытание их с шарами, отлитыми по действующей технологии ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Анализ результатов исследований показал, что твердость шаров увеличилась в среднем с 45 до 60 HRC, эксплуатационная стойкость повысилась с 22 до 27%, а расход шаров уменьшился с 0,5 - 0,8% до 0,13 - 0,3% от массы перерабатываемой руды.

Библиографический список

1. Калинин В.Т. Технологические особенности производства литых шаров повышенного качества / В.Т.Калинин, Н.В.Суслó // Вісник Криворізького технічного університету, выпуск 23, 2009. – С. 87- 91.
2. Патент на корисну модель № 60677 Україна, МПК C22C 35/00. Комплексний брикетований модифікатор / В.Т. Калінін, Н.В. Суслó. - № 201014512; заявл. 06.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12 – 4с.
3. Патент на корисну модель № 61091 Україна, МПК C22C 35/00. Брикет-модифікатор для обробки чавуну / В.Т. Калінін, Н.В. Суслó, О.О. Кондрат. - № 201014555; заявл. 06.12.2010; опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13 – 4с.

Статья поступила 25 декабря 2014 года.

А.А. Чуев, Н.Е. Панюшкин, Я.В. Фролов*

Повышение качества поверхности бесшовных труб, прокатываемых на агрегатах с двухвалковым прошивным станом.

Показано, что с развитием износа валков для предотвращения появления внутренних дефектов необходимо использовать оправки меньшего диаметра с изменением настройки положения валков. Для минимизации износа валков предложена калибровка валков прошивного стана.

Показано, що з розвитком зносу валків для запобігання появи внутрішніх дефектів необхідно використовувати оправки меншого діаметру зі зміною налаштування положення валків. Для мінімізації зносу валків запропоновано калібрування валків прошивного стану.

Shown that with increasing the wear of rolls is need to use a mandrel with smaller diameter and with appropriate adjustment of rolls position for appearance prevention of the internal defects. Proposed the new calibration of rolls for tool wear minimization.

Введение. Одним из эффективных способов производства бесшовных высокопрочных обсадных труб является горячая прокатка на трубопрокатных агрегатах 140 (ТПА-140) с двухклетевым станом продольной прокатки (СПП). Однако, как показывает производственная практика, производство труб по стандарту API Spec 5CT уровня качества PSL-2 осложняется наличием поверхностных дефектов, которые выявляются при ультразвуковом контроле (УЗК) труб класса прочности P110 с настройкой на эталонные искусственные дефекты с глубиной залегания 5% от толщины стенки. Наиболее ощутимыми с точки зрения экономики производства являются дефекты внутренней поверхности, которые относятся к неисправимым [1]. В частности, к таким дефектам относятся внутренние плены, которые образуются при косовалковой прошивке.

Изложение основного материала исследований. Основным критерием предотвращения образования внутренних плен при косовалковой прошивке является обеспечение обжатия заготовки по диаметру перед носком оправки ограниченного величиной 6-8%. Как правило, такая величина обжатия исключает вскрытие полости перед носком оправки и обеспечивает стабильный вторичный захват. Используемые на практике параметры настройки прошивного стана не учитывают изменения формы и размеров очага деформации в прошивном стане при изнашивании поверхности валков. Для компенсации износа в процессе работы прошивного стана осуществляют сведение валков для сохранения захвата. Сведение валков

на случайную величину, исходя из субъективных факторов, приводит к увеличению риска превышения критических обжатий перед носком оправки и, как следствие, образования плен на внутренней поверхности труб. Процесс усложняется необходимостью обеспечения процесса прошивки различных диаметров и толщин стенок гильз. Проведенные исследования процесса прошивки с учетом износа валков позволили рассчитывать деформационные параметры таким образом, чтобы корректировка положения валков для компенсации их износа не приводила к увеличению уровня отбраковки по внутренним пленам [2].

Проблема обеспечения оптимальных обжатий перед носком оправки в косовалковых станах особенно актуальна при применении гребневой калибровки валков. Как показало моделирование процесса прошивки, - наличие гребня определенных размеров, на входном конусе валков, вынуждает применять повышенные обжатия уже в начале кампании валков. Для снижения обжатий перед носком оправки и обеспечения бездефектной прошивки была, в первую очередь, смоделирована, изготовлена и испытана в промышленных условиях классическая калибровка без гребня. Для входного конуса был выбран угол $2^{\circ}30'$. Угол выходного конуса был оставлен без изменений – $3^{\circ}20'$.

Снижение обжатий перед носком оправки достигалось за счет увеличения ее выдвижения за пережим. Также была уменьшена длина пережима валков на 30мм (с 40 до 10мм). Такие изменения в калибровке валков требуют

Чуев Анатолий Васильевич, рук.проектов фин.экон. службы ООО «Интерпайп Украина»,
Панюшкин Николай Евгеньевич, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,
Фролов Ярослав Викторович, зав.каф. Национальной металлургической академии, д.т.н., профессор.
Рецензент, Григоренко Владимир Устинович, профессор Национальной металлургической академии, д.т.н.

увеличения длины оправок прошивного стана на соответствующую величину для всего имеющегося их парка. Учитывая необходимость отказа от электроискрового легирования, для обеспечения лучших условий захвата и повышения осевой скорости прошивки на входном конусе валков были нанесены канавки радиусом 15 мм, глубиной 1 мм. Вид опытной калибровки приведен на рис. 1. Фотография валка приведена на рис. 2.

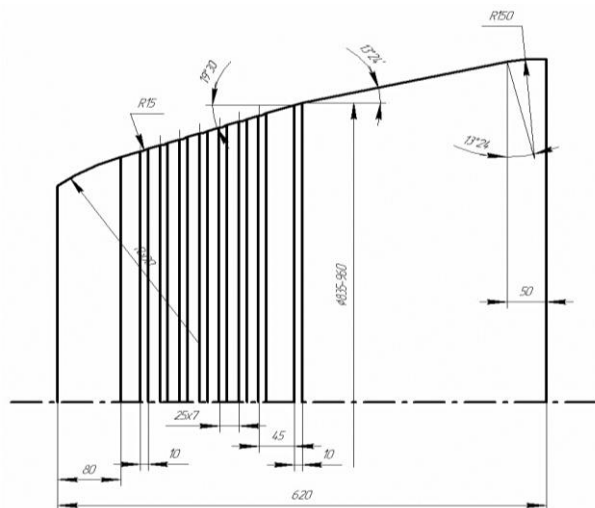


Рисунок 1 - Опытная калибровка валков прошивного стана

Опытная калибровка валков обеспечила возможность применения пониженных до 5,5% обжатий перед носком оправки в начальный период эксплуатации валков. Однако, уже после проката 800 т труб на валках появился износ (рис. 3), потребовавший снижения расстояния между валками и, соответственно, увеличения обжатий перед носком оправки.



Рисунок 2 - Валок прошивного стана с опытной калибровкой

Наблюдения показали, что в процессе работы валков изношенные участки входного конуса валков становятся параллельны друг другу. При этом образуется обратный гребень, который перемещается в сторону пережима по мере износа валков. Для обеспечения захвата в этом случае осуществляют сведение валков. При установлении стабильного процесса прошивки, и

отсутствии других объективных критериев настройки, в таких случаях могут быть превышены допустимые обжатия, что приводит к повышению вероятности образования внутренних плен. В этом случае, важным аспектом обеспечения заданных параметров деформации и прогнозируемого положения точки контакта металла и оправки для бездефектной прошивки является применение оправки уменьшенного диаметра. Величина корректировки размера оправки, зависит от необходимого изменения положения валков и учитывает прогнозированный их износ. Выполнение этого условия в общем виде выражается в снижении уровня обжатий перед носком оправки примерно на величину 2%.

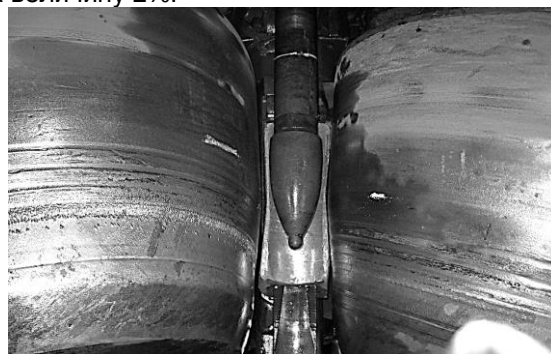


Рисунок 3 - Инструмент прошивного стана после проката 800 т труб (оправка выдвинута против хода прокатки).

Реализация контроля положения валков и определение фактических размеров очага деформации с учетом износа позволило внедрить модель программного управления, в которой по дням кампании валков происходит корректировка в «электронной таблице прокатки» величины раскатки внутреннего диаметра гильзы, и, следовательно, диаметра применяемых оправок в допустимом диапазоне. Такой подход позволяет при перенастройке положения инструмента прошивного стана, связанной с износом валков, создать лучшие условия процесса прошивки без перевадки валков. Таким образом, применение опытной безгребневой калибровки валков прошивного стана в сочетании с корректировкой размера оправок и соответствующим изменением настроечных параметров прошивного стана позволило сократить образование плен на внутренней поверхности труб. Среднее увеличение выхода годного составило 6,98 т труб в неделю при недельном объеме производства 3,4-3,8 тыс т.

Промышленная эксплуатация валков прошивного стана с опытной калибровкой подтвердила правильность принятого соотношения размеров участков калибровки с целью снижения образования плен на внутренней поверхности труб в течение всей недельной кампании валков. Вместе с тем был отмечен повышенный износ валков с

использованием опытной калибровки, который при недельной программе производства (от одной перевалки до другой) более 3,8 тыс. т. в конце кампании создавал трудности проката отдельных размеров труб. С учетом фактических настроек прошивного стана и результатов моделирования очага деформации, с учетом износа валков, выполнена корректировка опытной калибровки. Изменена форма входного конуса с образованием «малого» гребня, не требующего существенной корректировки настроечных параметров, но повышающего длительность периода работы валков без образования участков обратной конусности и замедляющего смещение сечения встречи заготовки с валками к пережиму валков из-за их износа. Последнее является наиболее важным, так как смещение сечения встречи заготовки с валками к пережиму определяет необходимость сведения валков для обеспечения вторичного захвата и, соответственно, повышает обжатия, как в пережипе, так и перед носком оправки, увеличивая риск образования плен на внутренней поверхности гильз.

Учитывая случаи образования порезов на наружной поверхности гильз из-за локальной выработки входного участка линеек уменьшено количество канавок на входном конусе валков (рис. 4).

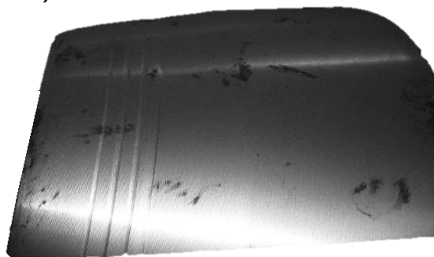


Рисунок 4 - Валок прошивного стана со скорректированной калибровкой

Данная калибровка валков прошивного стана обеспечила возможность осуществления прошивки в течение всей кампании валков в пределах допустимых величин обжатий перед носком оправки. Это обеспечило снижение образования внутренних плен на трубах более чем в 6 раз и увеличение выхода годного более, чем на 360 т в год.

Выводы. Постепенное увеличение износа валков прошивного стана обуславливает необходимость корректировки их положения, что, в свою очередь, приводит к увеличению деформации перед носком оправки и является причиной появления дефектов на внутренней поверхности гильз.

Контролирование износа валков и использование оправок соответствующего диаметра позволяет не превышать критические обжатия перед носком оправки и вести процесс прошивки без образования дефектов на внутренней поверхности гильз. При значительном износе рабочей поверхности валков оптимальные параметры настройки процесса прошивки могут быть достигнуты при использовании оправок меньшего диаметра.

Предложенные подходы к проектированию калибровки валков прошивного стана позволяют уменьшить износ прокатного инструмента и отказаться от электроискрового легирования.

Библиографический список

1. Дефекты стальных слитков и проката: Справочное издание / В.В. Правосудович, В.П. Сокуренок, В.Н. Данченко и др. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2006. – 384 с
2. Чуев А. А. Учет износа валков прошивного стана при совершенствовании технологии прошивки / А. А. Чуев, В. Н. Данченко // Обработка металлов давлением : сборник научных трудов. – Краматорск : ДГМА. – 2009. - №2(21) – С. 101-104.

Статья поступила 26 февраля 2015 года

УДК 621.777

Ю. Г. Розов*

Использование схем прессования-волочения при обжатии проталкиванием трубчатой заготовки на оправке

Изготовление внутренней профилированной поверхности трубчатой заготовки возможно при радиальном обжатии заготовки на профильной оправке, например, проталкиванием через гладкую коническую матрицу или роликовую волоку. Однако, в процессе обжатия проталкиванием при длине заготовки, превышающей некоторое критическое значение, возможна потеря устойчивости заготовки вместе с оправкой. В данной работе, с целью анализа продольного изгиба составного стержня "заготовка-оправка" в операциях ОМД, рассмотрена и решена задача по определению критического усилия, вызывающего потерю продольной устойчивости при осевом сжатии составного бруса. Построены предельные кривые в координатах "осевое усилие деформирования – длина заготовки на оправке", позволяющие определить границы применения схем прессования или волочения, при проектировании процессов деформирования трубчатых заготовок на оправке в операциях холодной ОМД.

Виготовлення внутрішньої профільованої поверхні трубчастої заготовки можливо при радіальному обтисненні заготовки на профільній оправці, наприклад, проталкуванням через гладку конічну матрицю, або роликову волоку. Однак, у процесі обтиснення проталкуванням при довжині заготовки, що перевищує деяке критичне значення, можлива втрата стійкості заготовки разом з оправкою. У даній роботі, з метою аналізу поздовжнього вигину складеного стержня "заготовка-оправка" в операціях ОМТ, розглянута і вирішена задача по визначенню критичного зусилля, що викликає втрату поздовжньої стійкості при осьовому стисненні складеного бруса. Побудовано граничні криві в координатах "осьове зусилля деформування – довжина заготовки на оправці", що дозволяють визначити межі застосування схем пресування або волочіння, при проектуванні процесів деформування трубчастих заготовок на оправці в операціях холодної ОМТ.

It is possible to obtain internal shaped surface of tubular billet by radial reduction of billet on a profile mandrel, for example, by pushing through a smooth conic matrix or roller die. But if length of preparation exceeds some critical value, in the process of reduction by pushing the loss of workpiece and mandrel stability is possible. For the analysis of a longitudinal bend of a system "billet-mandrel" during plastic deformation it is analyzed and solved a task of definition of the critical force causing loss of longitudinal stability at axial compression of a complex beam. Built limit curves in coordinates "axial force of deformation – billet length on a mandrel" allow to know the borders of application for the schemes of extrusion or drawing at design of cold plastic deformation at the specified conditions.

Введение. Длинномерные толстостенные трубчатые изделия с отношением внутреннего d к наружному D диаметрам менее 0,8 и отношением длины L к наружному диаметру D более 10, с прецизионными элементами внутреннего профиля (6...8 квалитет, при шероховатости 0,16-0,64 мкм), широко применяются в машиностроении, приборостроении и изделиях специального назначения.

Максимальная глубина (высота) профильных элементов с обычно не превышает 1,5-2% от внутреннего диаметра d (рис.1,а), а их образующие могут быть параллельными оси трубчатого изделия или образовывать винтовую поверхность (рис.1,б). Первый случай характерен для телескопических устройств различного назначения, обеспечивающих прямолнейное перемещение в направлении оси одних частей конструкции относительно других (например, шлицевые соединения или телескопические направляющие роботов и манипуляторов), а второй — для устройств, в которых осевое перемещение сопровождается вращением вокруг оси. Примером последнего могут служить изделия специального назначения, такие как стволы артиллерийского и стрелкового оружия. Изготовление фасонных отверстий толстостенных трубчатых заготовок, например стволов стрелкового оружия (СО), может производиться

со снятием и без снятия стружек.

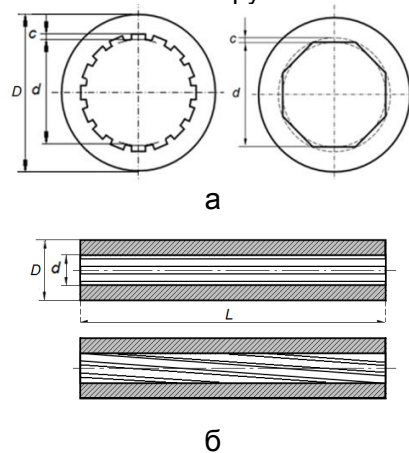


Рисунок 1 - Примеры полости трубчатых изделий с прецизионными элементами внутреннего профиля: а – профили поперечного сечения; б – направление образующих профильных элементов

При этом, существующие методы профилирования ведущей части прецизионных трубчатых изделий со специальным профилем внутренней поверхности не являются универсальными и имеют ряд существенных недостатков, среди которых можно выделить следующие [1]:

*Розов Юрий Георгиевич, Первый проректор Херсонского национального технического университета, д.т.н., профессор. Рецензент, Григоренко Владимир Устинович, профессор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н.

-высокая трудоёмкость (механическая и электрохимическая обработка);

-необходимость использования сложного дорогостоящего оборудования (шпалерование, радиальная ковка);

-наличие остаточных напряжений (дорнование);

-загрязнение окружающей среды (электрохимическая обработка) и др.

В последнее время для изготовления стволос все чаще используют методы обработки металлов давлением (ОМД), поскольку они позволяют получить недорогой ствол с достаточно точным каналом (без искривления его оси, как в случае механической обработки).

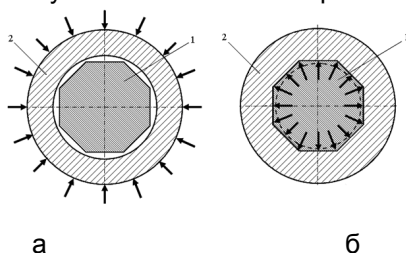


Рисунок 2 - Схемы изготовления трубчатых изделий с профилированной полостью методами ОМД: а – радиальное обжатие заготовки на профильной оправке; б – продавливание оправки (дорна) по каналу заготовки

Получение фасонных отверстий методами, основанными на пластической деформации металлов, достигается, как правило, при использовании внутреннего копира (см. рис.2) – оправки 1, форма и размеры наружной поверхности которой, идентичны форме и размерам внутренней поверхности канала заготовки 2. При этом возможны две схемы деформирования: радиальное обжатие (применяется при радиальной ковке волочении, прессовании, обжатии роликами) (рис.2,а); продавливание дорна вдоль канала заготовки (дорнование) (рис.2,б). С нашей точки зрения, первая схема более предпочтительна, т.к. при её использовании нет остаточных напряжений, резко снижающих точность окончательных формы и размеров изделия. Новые процессы изготовления трубчатых изделий с профилированной внутренней поверхностью методами холодной пластической деформации, основанные на радиальном обжатии заготовки на профильной оправке приведены в [2, 3]. Обжатие может осуществляться по двум схемам: методом проталкивания (прессование) и с помощью тянущего усилия, т. е. методом волочения. При проталкивании отпадает необходимость в подготовке переднего конца оправки под захватное устройство для волочения, но при длине трубчатой заготовки, большей критического значения, возможна потеря устойчивости заготовки вместе с оправкой. Применение

указанного метода требует предварительного расчёта на продольный изгиб составного стержня "заготовка-оправка".

Целью работы является определение параметров, ограничивающих использование схемы прессования в процессах ОМД.

В научной литературе много внимания уделено расчётам на продольную устойчивость различных нагруженных стержней, но расчёты на устойчивость составных брусев, например, цилиндрической толстостенной оболочки с внутренним стержнем, отсутствуют [4-6 и др.].

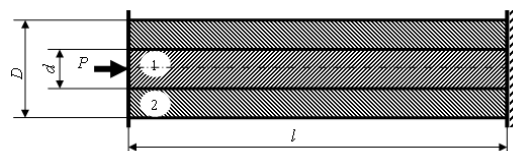


Рисунок 3 - Схема продольного сжатия составного цилиндрического стержня

Рассмотрена продольная устойчивость при осевом сжатии составного бруса (рис.3), состоящего из цилиндрического стержня (оправки 1), вставленного внутрь цилиндрической трубы (заготовки 2), в области упругих и пластических деформаций для различных схем деформирования [7, 8]. Рассматривая продольно-поперечный изгиб составного стержня «заготовка-оправка», получена формула для определения силы P_{Σ}^{kp} , при которой происходит потеря продольной устойчивости бруса, состоящего из цилиндрического стержня, вставленного внутрь цилиндрической трубы, в области упругих деформаций:

$$P_{\Sigma}^{sp} = \frac{\pi^3 E}{64(v_1 l)^2} \left[D^4 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{\Pi(1)}}{\sigma_{\Pi}^{sp}} (D^4 - d^4) \right], \quad (1)$$

где E – модуль Юнга (принимается $E_1 = E_2 = E$, т.е. материал заготовки и оправки – сталь);

$$\sigma_{\Pi}^{sp} = \frac{d^2}{D^2} (\sigma_{\Pi(1)} - \sigma_{\Pi(2)}) + \sigma_{\Pi(2)},$$

$\sigma_{\Pi(1)}$; $\sigma_{\Pi(2)}$ – пределы пропорциональности материалов внутреннего стержня и наружной трубы, соответственно; l – длина составного стержня; v_1 – коэффициент приведения длины стержней; d – диаметр оправки (внутренний диаметр трубчатой заготовки); D – наружный диаметр трубчатой заготовки.

Полученная формула отвечает граничным условиям (при $d=0$; $d=D$ совпадает с формулой Эйлера для определения критической силы для сплошного бруса).

Величину предельной гибкости предлагается определять по формуле:

$$\lambda_{пред} = \pi \sqrt{\frac{E}{\sigma_{пл}^{cp}}}, \quad \sigma_{пл}^{cp} = \frac{\sigma_{пл(1)} F_1 + \sigma_{пл(2)} F_2}{F} = \frac{d^2}{D^2} (\sigma_{пл(1)} - \sigma_{пл(2)}) + \sigma_{пл(2)} \quad (2)$$

Выражение (1) позволяет вывести формулу для определения гибкости составного бруса. Учитывая аналогию со стержнем сплошного сечения диаметром D , запишем выражение для определения радиуса инерции сечения составного бруса:

$$i = \frac{D}{4} \sqrt{1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{пл(1)}}{\sigma_{пл}^{cp}}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4}\right).$$

Тогда гибкость составного бруса может быть определена по формуле:

$$\lambda = \frac{4\nu_i l}{D \sqrt{1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{пл(1)}}{\sigma_{пл}^{cp}}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4}\right)}. \quad (3)$$

$$P_{\Sigma(n,l)}^{cp} = \frac{\pi^2 E}{4(\nu_i l)^2} \left[D^4 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{пл(1)}}{\sigma_{пл}^{cp}} (D^4 - d^4) \right] \frac{\left[\frac{D^2}{16} (\alpha - \sin \alpha \cos \alpha) - e^2 (\alpha - \sin \alpha) \right]}{D(D - 2e)}, \quad (4)$$

$$\text{где } e = \frac{1}{2} \left[D - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{пл(1)}}{\sigma_{пл}^{cp}} \left(D - d \frac{d^3}{D^3} \right) \right]; \quad \alpha = 2 \arccos \left[1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{пл(1)}}{\sigma_{пл}^{cp}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4} \right) \right]; \quad \alpha^0 = \pi \frac{\alpha}{180}.$$

Построены предельные кривые, выражающие граничные значения осевого усилия деформирования P и длины трубчатой заготовки на оправке l для сталей 50РА (рис.4,а), 30ХН2МФА (рис.4,б) и 30ХРА (рис.4,в) для

Формула (3) позволяет определить гибкость бруса, состоящего из цилиндрического стержня, вставленного внутрь цилиндрической трубы, например, с целью сравнения с предельной гибкостью.

По аналогии определена величина критической силы при напряжениях, превышающих предел пропорциональности, т.е. когда в стержнях возникают пластические деформации (гибкость составного бруса меньше предельной), т.е. в области пластических деформаций:

соотношений диаметра оправки (внутреннего диаметра заготовки) к наружному диаметру заготовки: 1 – $d/D = 0,5$ ($d = 9\text{мм}$; $D = 18\text{мм}$); 2 – $d/D = 0,6$ ($d = 9\text{мм}$; $D = 15\text{мм}$); 3 – $d/D = 0,75$ ($d = 9\text{мм}$; $D = 12\text{мм}$).

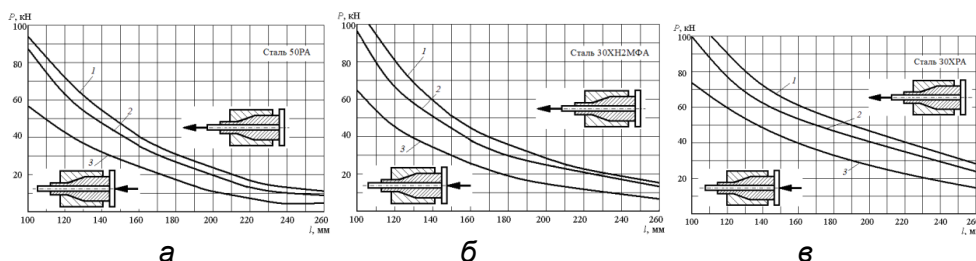


Рисунок 4 - Экспериментальные кривые, выражающие зависимость предельной длины трубчатой заготовки (а – сталь 50РА; б – сталь 30ХН2МФА; в – сталь 30ХРА) на оправке (сталь Х12М) от осевого усилия деформирования при обжатии проталкиванием (прессованием)

Алгоритм практического использования семейства предельных кривых заключается в следующем. Исходя из материалов и размеров поперечных сечений оправки (диаметра) и заготовки (внутреннего и наружного диаметров), по формуле (2) определяем величину предельной гибкости $\lambda_{пред}$ составного стержня «заготовка-оправка». По формуле (3) определяем величины гибкости λ составного стержня «заготовка-оправка» для различных длин (например, $l_i = 100\text{мм}$, 120мм , 140мм ,) и сравниваем с предельной гибкостью $\lambda_{пред}$. Для определения величины осевой критической силы, при выполнении неравенства $\lambda \leq \lambda_{пред}$, используем формулу (1), при выполнении неравенства $\lambda > \lambda_{пред}$, используем формулу (4). По найденным значениям точек (l_i , P_i) строим предельные кривые для различных соотношений

диаметра оправки (внутреннего диаметра заготовки) к наружному диаметру заготовки d/D .

При проектировании процессов деформирования трубчатой заготовки на оправке, при величинах осевого усилия меньше критических (на графиках – ниже соответствующей кривой) рекомендуемая схема – прессование (проталкивание). При величинах осевого усилия больше критических (на графиках – выше соответствующей кривой) рекомендуемая схема – волочение. Предельные кривые позволяют определить границы использования радиального обжатия трубчатой заготовки на оправке по схеме прессования (методом проталкивания) при условии потери продольной (осевой) устойчивости в процессе деформации для рассмотренных размеров и материалов заготовки и инструмента (оправки). Подобные кривые могут быть построены для

разных материалов и размеров трубчатой заготовки и оправки по формулам (2)-(4). При проектировании процессов деформации трубчатой заготовки на оправке, при величинах осевого усилия меньше критических (на графике – ниже соответствующей кривой) рекомендуемая схема – прессование. При величинах осевого усилия больше критических (на графике – выше соответствующей кривой) рекомендуемая схема – волочение. Результаты анализа, проведенные расчёты и натурные эксперименты подтвердили тот факт, что при обжатии проталкиванием в конической матрице и неприводными роликами, при длине заготовки, превышающей некоторое критическое значение, возможна потеря продольной устойчивости трубчатой заготовки вместе с оправкой в области, как упругих, так и пластических деформаций. При этом с ростом отношения диаметра оправки (внутреннего диаметра заготовки) к наружному диаметру заготовки d/D (при $d/D \leq 0,8$ и постоянстве остальных параметров), величина критической силы уменьшается с нарастающей интенсивностью (рис. 5), т.е. вероятность потери продольной устойчивости возрастает. Наиболее благоприятным, с точки зрения предотвращения потери осевой (продольной) устойчивости, может быть принято обжатие в роликовой волоке и в конической матрице по схеме волочения.

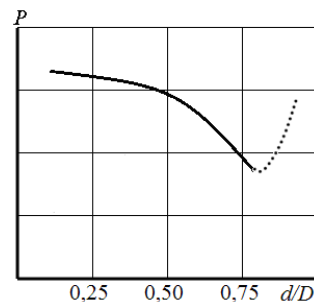


Рисунок 5 - Зависимость величины критической силы от отношения диаметра оправки (внутреннего диаметра заготовки) к наружному диаметру заготовки d/D (тенденциозный график)

Выводы. Получены формулы для определения радиуса инерции, гибкости составного бруса и критической силы, при которой происходит потеря продольной устойчивости бруса, состоящего из цилиндрического стержня, вставленного внутрь цилиндрической трубы в области упругих и пластических деформаций для различных схем деформирования. Построены предельные кривые в координатах «осевое усилие деформирования – длина заготовки на оправке», позволяющие определить границы применения схем прессования или волочения, при проектировании процессов деформирования трубчатых заготовок на оправке при холодной ОМД.

Библиографический список

1. Туктанов А. Г. Технология производства стрелково-пушечного и артиллерийского оружия / А. Г. Туктанов. – М. : Машиностроение, 2007. – 375 с.
2. Розов Ю. Г. Конечно-элементная модель волочения трубчатой заготовки на профильной оправке в конической матрице / Ю. Г. Розов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – Магнитогорск, Россия, 2013. – № 3. – С. 47–50.
3. Розов Ю. Г. Технология изготовления прецизионных трубчатых изделий методом обжатия на профильной оправке прокаткой-волочением неприводными роликами / Ю. Г. Розов // Современные технологии обработки материалов давлением: моделирование, проектирование, производство : сб. науч. тр. – № 1 (44). – М. : Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), 2013. – С. 24–29.
4. Справочник по сопротивлению материалов / Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В.; Отв. ред. Писаренко Г. С. – 2-е изд., перераб. и доп. – К. : Наук. думка, 1988. – 736 с.
5. Вольмир А. С. Устойчивость деформируемых систем / А. С. Вольмир. – М. : Наука, 1975.
6. Тимошенко С. П. Устойчивость стержней пластин и оболочек / С. П. Тимошенко. – М. : Наука, 1971. – 808 с.
7. Розов Ю. Г. Потеря продольной устойчивости трубчатой заготовки на оправке при прессовании / Ю. Г. Розов // Прогресивні техніка, технологія та інженерна освіта : сб. труд. учасників XIV Міжнародної науково-практичної конференції, посвященої 115-літтю механіко-машинобудівного інституту НТУУ «КПІ», 25–28 червня 2013 г., Київ–Севастополь, Україна. – С. 60–62.
8. Розов Ю. Г. Оценка продольной устойчивости при обжатии трубчатой заготовки на оправке в операциях ОМД / Ю. Г. Розов // Теоретические и практические проблемы в обработке материалов давлением и качестве специального образования : Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, 14–17 мая 2013 г., Киев, Украина. – С. 90–91.

Статья поступила 26 января 2015 года

Н.В. Полякова*

Забезпечення якості прокатних валків вибором раціональної структури поверхневого шару високохромистого чавуну

Розглянуто вплив структурного стану білого високохромистого чавуну на його схильність до електрохімічної корозії. Встановлено, що попередній високотемпературний вплив негативно позначається на корозійній стійкості високохромистого чавуну як у вихідному, так і в зношеному стані. Термічна обробка, спрямована на отримання бейнітної структури матриці істотно збільшує корозійну стійкість високохромистого чавуну.

Рассмотрено влияние структурного состояния белого высокохромистого чугуна на его склонность к электрохимической коррозии. Установлено, что предварительное высокотемпературное воздействие негативно сказывается на коррозионной стойкости высокохромистого чугуна как в исходном, так и в изношенном состоянии. Упрочняющая термическая обработка, направленная на получение бейнитной структуры матрицы существенно увеличивает коррозионную стойкость высокохромистого чугуна.

The influence of the structural state of white high chrome cast on his tendency to electrochemical corrosion was estimated. It was found negative affects of high temperature exposure on corrosion resistance of high chrome cast iron in both the initial state and the worn state. Hardening heat treatment aimed at obtaining a bainitic matrix structure significantly increases the corrosion resistance of high chrome cast iron.

Стан питання. Істотний вплив на якість продукції, яку виготовляють методами гарячої прокатки, має обладнання, що використовується в технологічному процесі, зокрема - прокатні валки. Вимоги, що пред'являються до цього відповідального інструменту прокатних станів дуже різноманітні і стосуються, переважно, процесу їх виготовлення. На цьому етапі велике значення має раціональний вибір матеріалу робочого шару і створення умов для формування його оптимальної структури, здатної продемонструвати найкращі показники твердості і зносостійкості [1-3]. Білий високохромистий чавун, завдяки високим показникам міцності, відповідає більшості вимог, що до них пред'являються і тому широко застосовується для виготовлення двошарових валків гарячої прокатки [1]. Однак те, що виконується стосовно до матеріалу, може істотно змінюватися стосовно до виробу, що обумовлено формою, розмірами та умовами експлуатації останнього. Оскільки знос валків в процесі експлуатації неминучий, то має сенс цілеспрямоване зменшення його величини і збільшення рівномірності. При цьому потрібно враховувати, що на величину і характер зносу можуть вплинути багато чинників. При комплексному їх впливі динаміка і характер зміни рельєфу поверхні в результаті зносу може суттєво змінитися. Виходячи з цього, необхідно враховувати, що прокатні валки використовуються в умовах одночасного впливу високих температур в середину деформації, механічних та термоциклічних навантажень, а також – корозійно активних середовищ [2]. Вплив зазначених факторів розширює коло властивостей, актуальних для забезпечення та/або збереження раціональних показників

зносостійкості в процесі експлуатації прокатних валків з робочим шаром з високохромистого чавуну. Тому важливим є врахування схильності досліджуваного сплаву до кожного з можливих у таких умовах видів руйнування, для визначення домінуючого фактора зниження експлуатаційної стійкості прокатних валків і пошуку резервів її підвищення. У попередніх роботах [4,5] було оцінено вплив газового середовища, високих температур і термоциклів на особливості зміни морфології поверхні, структури і фазового складу високохромистого чавуну марки ІЧХ16НМФТ. Нерозкритим залишається питання щодо можливості протікання в описаних умовах на поверхні прокатних валків з робочим шаром з високохромистого чавуну корозійних процесів за електрохімічним механізмом. Стан поверхні та особливості її рельєфу мають визначальний вплив на інтенсивність перебігу корозійних процесів. Велике значення має і те, що електрохімічна корозія - гетерогенний процес і найбільш поширений вид руйнування металів і сплавів, який супроводжується появою в системі електричного струму. Гетерогенність поверхні найчастіше викликається присутністю домішок інших металів, а також наявністю структурних складових сплавів [6]. Ділянки поверхні металу з більш негативним потенціалом складають аноди мікроелементів, ділянки з більш позитивним потенціалом - катоди. Тому, як високохромистий чавун відноситься до числа сплавів з яскраво вираженою гетерогенністю структури і при цьому експлуатується в умовах впливу рідких корозійних середовищ, становить інтерес вивчення його схильності до корозійного руйнування.

Мета роботи. Дослідження схильності високохромистого чавуну марки ІЧХ16НМФТ до

* Полякова Наталія Володимирівна, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.

Рецензент, Хричіков Валерій Євгенович, зав.каф. НАціональної металургійної академії України, д.т.н., професор.

електрохімічного розчинення в корозійно-активному середовищі, з урахуванням взаємозв'язку структурного стану поверхні досліджуваного сплаву з параметрами його електрохімічного поведінки.

Методика і матеріали дослідження. Об'єктом дослідження служили зразки білого високохромистого чавуну марки ІЧХ16НМФТ, вирізані з поверхневої частини двохшарової експериментальної виливки, отриманої методом відцентрового лиття, що моделювала прокатний валок. Хімічний склад зразків, %: С - 2,65; Cr - 17,5; Ni - 1,3; Mo - 1,14; Ti - 0,022; V - 0,38; Mn - 0,04; Si - 0,7; Cu - 0,15.

Поляризаційні дослідження проводилися потенціодінамічним методом, тобто досліджуваного електроду задавався потенціал, при певній швидкості його розгортки в часі, і фіксувалося зміна сили струму [7]. У результаті були отримані анодні криві залежності щільності тока розчинення від електродного потенціалу.

Дослідження проводили за допомогою потенціостату ПІ-50-1 і програматору ПР-8. В якості робочого використовували електрод з високохромистого чавуну марки ІЧХ16НМФТ в різних структурних станах (докладно описаних в [8, 4]) - в литому стані (тип 1); після високотемпературної обробки по режимам: 10 циклів нагрівання до 600°C та охолодження до 20°C, (тип 2), витримка при 600°C протягом 10 год (тип 3); після випробувань зазначених трьох типів зразків на знос; в термообробленому згідно різних режимів стані. Площа поверхні робочого електроду - 0,5 см². В якості електроду порівняння використовували хлорсрібний електрод. Допоміжним служив платиновий електрод. Вимірювання сили струму проводили за допомогою міліамперметра типу М244, що мав 6 піддіапазонів: 0,001 мА; 0,025 мА; 0,05 мА; 0,1 мА; 0,5 мА і 1 мА. Вимірювання проводили наступним чином: робочий електрод розміщували в електрохімічній комірку. Її заповнювали електропровідним середовищем (в його якості використовували 5% розчин NaCl), в якій зразок витримували 5 - 10 хвилин без поляризації до встановлення стаціонарного потенціалу. Далі

знімали анодну поляризаційну криву. Для цього зсовували потенціал в бік позитивних значень на 10 мВ і фіксували значення усталеної сили струму. Цю процедуру повторювали кілька разів. Проводили 15 - 20 замірів. Було отримано ряд експериментальних точок, за якими побудовані анодні поляризаційні криві в координатах: потенціал, В - щільність струму, А / м².

Результати дослідження. У першій серії дослідів отримані результати оцінки впливу попереднього високотемпературного впливу на корозійну поведінку високохромистого чавуну. Аналізуючи анодні криві, представлені на рис. 1, можна сказати, що зі збільшенням анодної поляризації найбільш інтенсивне зростання щільності струму розчинення характерно для зразків, підданих попередньому високотемпературному впливу (тип 2,3). Це, ймовірно, пов'язано зі структурними перетвореннями, що перебігають під час високотемпературного нагріву і описаними в [4]. Проведення досліджень дозволило встановити різний характер протікання електрохімічного розчинення, обумовленого різницею потенціалів двох основних структурних складових високохромистого чавуну. Отже, впливи, що викликають зміни в структурі призводять також до змін електрохімічних характеристик структурних складових досліджуваного сплаву. Так, ймовірно, металева матриця стає більш електронегативною. Це може бути пов'язано з процесами перерозподілу легуючих елементів в матриці, що відбуваються в результаті високотемпературного нагріву [9], які призводять до зміни її потенціалу та зменшенню її корозійної стійкості. Схильність до корозійного руйнування зразків, що були піддані термоциклуванню (тип 2) додатково збільшується завдяки утворенню термовтомних тріщин, виникнення яких доведено і обґрунтовано в [5], які збільшують площу поверхні, що контактує з електролітом і створюють додаткові локальні мікрогальванічні елементи типу - вершина тріщини - стінки тріщини [7]. Цим можуть пояснюватися максимальні значення струму розчинення для зразка чавуну типу 2.

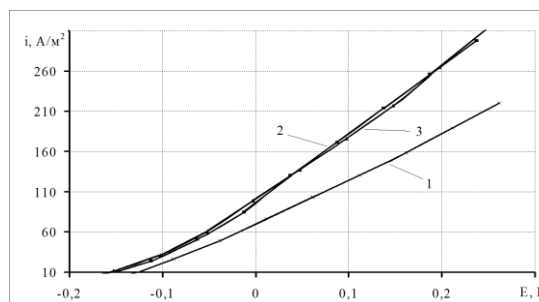


Рисунок 1 - Анодні поляризаційні криві високохромистого чавуну в 5% NaCl в литому стані і після високотемпературної обробки:

1- литий стан, 2- термоциклування, 3 - високотемпературна витримка

У другій серії дослідів були отримані результати оцінки впливу структурних змін, що спричинені ударно-абразивним зносом на схильність високохромистого чавуну до корозійного руйнування, яке протікає за електрохімічним механізмом.

Анодні криві, зняті зі зношеної поверхні зразків чавуну представлені на рисунку 2.

Характер впливу структурних змін, що спричинені попередньою високотемпературною обробкою, справедливий як для зразків у вихідному стані, так і для зношених. Тобто піддані попередній високотемпературній обробці зразки чавуну після випробувань зносу зберігають тенденцію до більш інтенсивного розчинення, ніж

зразки в литому стані. Аналіз і зіставлення даних, представлених на рис. 1 і 2 свідчать про те, що на початкових стадіях поляризації щільність струму розчинення у зразків у вихідному стані змінюється швидше, ніж у зношених. Можливо, це пов'язано з поверхневим наклепом, що відбуваються в результаті випробувань на ударно-абразивний знос, який, як відомо, уповільнює протікання корозійних процесів в початковий період випробувань, але прискорює корозійне руйнування підповерхневої зони, що знаходиться в напруженому стані [7]. Це підтверджується результатами досліджень, представленими на рис. 3., що демонструють суттєву інтенсифікацію розчинення вже після нульового потенціалу.

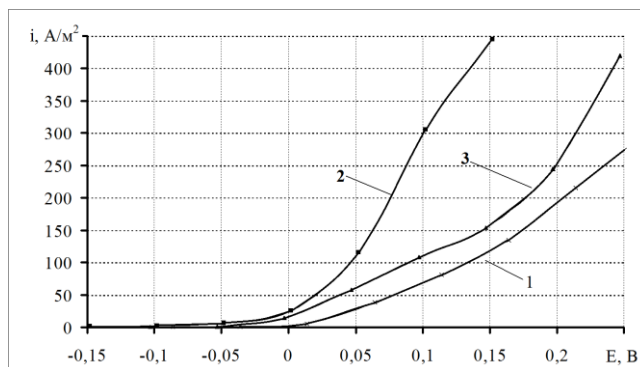


Рисунок 2 - Анодні поляризаційні криві високохромистого чавуну в 5% NaCl після високотемпературної обробки і в литому стані після випробувань зносостійкості:
1- литий стан, 2- термоцикування, 3 - високотемпературна витримка

Зовнішній вигляд ділянок зразків, що були піддані електрохімічним випробуванням свідчить про їх вибіркове розчинення. Так, відбувається практично значне розчинення металевої матриці і оголення карбідів (на поверхні всіх зразків виявляється рельєф карбідної сітки).

У третій серії дослідів були отримані результати оцінки впливу термічної обробки на корозійну стійкість чавуну.

Термічна обробка збільшує стійкість високохромистого чавуну до корозійного

руйнування в електропровідних середовищах, що видно з результатів, представлених на рисунку 3. Так, ток анодного розчинення при збільшенні поляризації збільшується менш інтенсивно у випадку використання зміцнюючої термічної обробки, спрямованої на отримання бейнітної структури матриці (криві 3, 4). При отриманні перлітної структури (2) схильність до корозійного руйнування практично не змінюється в порівнянні з литою структурою (1).

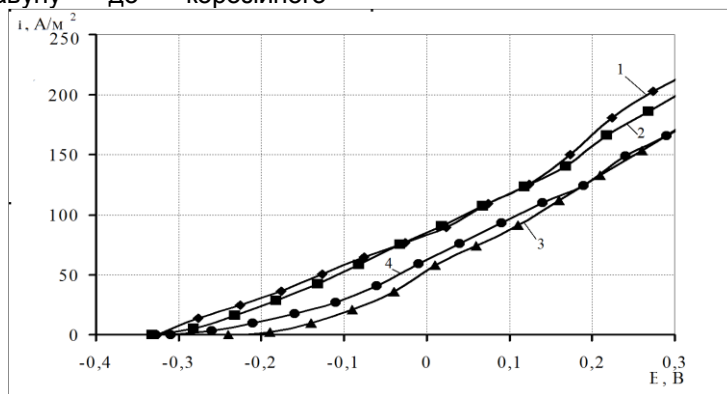


Рисунок 3 - Поляризаційні криві високохромистого чавуну після термічної обробки по трьом режимам і в литому стані:
1 – литий стан; 2 - термічна обробка на перліт 3, 4 - термічна обробка на бейніт

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що найбільший позитивний вплив на електрохімічні характеристики високохромистого чавуну марки ІЧХ16НМФТ спричиняє термічна обробка, спрямована на отримання бейнітної структури матриці. З урахуванням цього можна очікувати, що використання термічної обробки прокатних валків з високохромистого чавуну за режимами, які стабілізують структури і збільшують її стійкість до впливу експлуатаційних чинників, може сприяти поліпшенню їх якості та подовженню терміну безвідмовної служби.

Висновки. Білий високохромистий чавун марки ІЧХ16НМФТ виявив істотну схильність до корозійного руйнування за умов анодної поляризації, зумовлену значною гетерогенністю його структури. При цьому продукти розпаду аустеніту визначені як анодні ділянки, а катодними виступають евтектичні карбіди.

Попередня високотемпературна обробка негативно вплинула на корозійну стійкість високохромистого чавуну. Максимальні значення щільності струму спостерігалися при

випробуванні зразків підданих термоциклуванню, що може бути пов'язано з утворенням тріщин термічної втоми, які збільшують площу контакту поверхні металу з електролітом, а також сприяють виникненню додаткових мікрогальванічних елементів.

Анодне розчинення зразків чавуну, що були піддані випробуванням ударно-абразивного зносу, протікає уповільнено на початкових етапах поляризації і суттєво інтенсифікується надалі, що може бути пов'язано з утворенням зони поверхневого наклепу.

Візуальний контроль поверхні зразків високохромистого чавуну після електрохімічних досліджень дозволив спостерігати значне руйнування металевої матриці і оголення евтектичних карбідів.

Результати дослідження дозволяють рекомендувати використання зміцнюючої термічної обробки на бейніт при виготовленні прокатних валків гарячої прокатки, для поліпшення їх якості і підвищення резерву експлуатаційної стійкості.

Бібліографічний список

1. Hot friction and wear behaviour of high speed steel and high chromium iron for rolls. / M. Pellizzari, D. Cescato, M.G. De Flora. 17th International Conference on Wear of Materials 15 June 2009, Las Vegas, USA // Wear. Volume 267, Issues 1 – 4, pp. 467 - 475
2. Improvement of the work roll performance on 2050 mm hot strip mill at ISCOR VANDERBIJLPARK / R.J. Skoczynski, G. Walmag, J.P. Breyer // International ATS Steelmaking Conference . – Paris (France). – 2000. – P. 105 - 112.
3. Microstructural, mechanical and tribological characterisation of roll materials for the finishing stands of the hot strip mill for steel rolling / M. Nilssona, b, M. Olssona, // Wear Volume 307, Issues 1–2, (30 September 2013), pp. 209 - 217
4. Пинчук С.И. Влияние высокотемпературного воздействия на структуру и фазовый состав белого высокохромистого чугуна / С.И. Пинчук, Н.В. Полякова // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 3. – С.32 – 39.
5. Пинчук С.И. Структура и свойства высокохромистого чугуна как материала для производства прокатных валков / С.И. Пинчук, Н.В. Полякова // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2008. – № 1. – С.24 – 34.
6. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии: Учебник для вузов. / А.И. Левин – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
7. Томашев Н.Д. Теория коррозии металлов. - М.: Изд-во АН СССР. - 1959. – 591 с.
8. Куцова В.З. // Влияние температуры аустенизации на структуру, фазовый состав и свойства белых высокохромистых чугунов. Куцова В.З., Куцов А.Ю., Ковзель М.А., Кравченко А.В. / Сб. научн. трудов: Строительство, материаловедение, машиностроение. Вып. 32, ч. 1, - Дн-ск, ПГАСА, 2005. С. 44 - 56.
9. Влияние температуры нагрева на структуру, фазовый состав и свойства высокохромистых чугунов / Куцова В.З., Пинчук С.И., Полякова Н.В., Ковзель М.А., Кравченко А.В. // Оборудование и технологии термической обработки металлов: Сборник докладов 7й международной конференции, 24-28 апреля. 2006 г. / Национальная академия наук Украины, Министерство образования и науки Украины [и др.]. – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПЦ «Контраст», 2006 – С. 42 – 51.

Стаття надійшла 09 лютого 2015 року

УДК 621.771.25

О.С. Бешта, В.М. Куваєв, Д.О. Іванов, І.В. Політов, Ю.О. Діннік*

Проблеми управління змоткою сортового прокату в умовах дрібносоротно-дротового стану ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

У результаті аналізу процесу змотки сортового прокату встановлено, що для стабілізації процесу його змотування і одержання товарного виду мотка необхідно забезпечити погоджене управління частотою обертання столу моталки і укладальника на етапі захоплення прокату моталкою.

В результате анализа процесса смотки сортового проката установлено, что для стабилизации процесса его смотки и получения товарного вида мотка необходимо обеспечить согласованное управление частотой оборотов стола моталки и укладчика на этапе захвата проката моталкой.

As a result of analysis the winding special rolled metal process in hanks installed. Obtaining the marketable condition of hank and its stable coil winding process, it is necessary to ensure consistent rotation frequency of winder table control and stacker in step of gripping rolled metal by winder.

Опис проблеми. Основним споживачем сортового прокату в мотках є метизна промисловість і машинобудування. Вимоги до сортового прокату в мотках по точності поперечних розмірів прокату і його механічним властивостям пред'являються такі ж як і до прокату, що поставляється в стрижнях. Однак, поряд з перерахованими загальними вимогами, до прокату в мотках пред'являються і специфічні вимоги, зв'язані з умовами його подальшого транспортування і переробки у споживача.

Єдиний прокатний стан в Україні, що дозволяє одержувати прокат діаметром від 14мм до 32мм у мотках, є дрібносоротно-дротовий стан ДСДС 250/150-6 ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Стан введений в експлуатацію в 1977 р. і розрахований на виробництво до 1млн. т. сортового прокату в мотках масою до 2,1т. для наступного калібрування і холодного висадження. Після розпаду СРСР і спаду виробництва в машинобудівній і автомобільній промисловості – основних споживачів, на яких була орієнтована продукція стану, потреба в продукції стану в країнах СНД різко скоротилася. Тому була проведена часткова модернізація стану – у 1995р. введена в експлуатацію дротова лінія Стелмор, розрахована на виробництво 500 тис.т. прокату.

В даний час, навіть в умовах світової кризи металургійної промисловості, частка виробництва сортового прокату в мотках у загальному обсязі виробництва стану ДСДС 250/150-6 постійно зростає. За останні чотири роки середньомісячне виробництво сортового прокату в мотках виросло практично в два рази. Основний приріст дали замовлення на експорт. Відновлення і розвиток

вітчизняного машинобудування так само зв'язано з можливостями даного стану по забезпеченню його сортопрокатною продукцією в мотках. Подальше збільшення обсягів виробництва сортового прокату на даному стані тісно зв'язано з підвищенням якості намотування сортового прокату для забезпечення конкурентоздатності його продукції на світовому ринку. У той же час, мабуть, вкладення великих коштів у реконструкцію ділянки змотки сортового прокату і заміну сортових моталок при обмеженому обсязі виробництва сортового прокату в мотках недоцільно. Тому рішення задачі підвищення якості змотки прокату моталками типу Гаррета з рядним намотуванням на основі удосконалювання взаємозалежного управління механізмами ділянки змотки сортового прокату є актуальним для металургії України.

Аналіз публікацій. Більшість досліджень процесу намотування сортового прокату на моталки були виконані вітчизняними вченими у сімдесяті роки минулого століття в період пуску й освоєння стану ДСДС 250/150-6 (тоді – ДС 250-6) [1-4]. У них розглядалися, насамперед, питання удосконалювання конструкції моталок для забезпечення надійного захоплення і намотування прокату моталкою. З робіт, що зв'язані безпосередньо з управлінням режимом змотки прокату сортовою моталкою типу Гаррета, слід зазначити роботу [5], у якій розглядалися питання зниження коливань натягу прокату при його змотці через вплив діючих на даний процес технологічних збурень на основі удосконалювання управління автоматизованим електроприводом моталки. Однак, основне

Бешта Олександр Степанович, проректор по науковій роботі Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет», чл.-кор. НАН України, д.т.н., професор,
Куваєв Володимир Миколайович, гол.наук.співробітник Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет», д.т.н., професор,
Іванов Дмитро Олексійович, ст.наук.співробітник Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет»,
Політов Ігор Віталійович, ст.наук. співробітник Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет»,
Діннік Юлія Олександрівна, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.
Рецензент, Шломчак Георгій Григорович, професор-консультант Національної металургійної академії України, д.т.н.

збурення, на компенсацію якого були спрямовані результати роботи [5], у даний час усунуто завдяки реалізації регулювання швидкісного режиму прокати сортової лінії «назад» від випускної кліті [6].

Постановка задачі. Споживачами пред'являються досить суперечливі вимоги до параметрів мотка. Так, якщо споживачем є метизне або машинобудівне підприємство, у якого за технологією передбачене травлення металу перед обробкою для видалення з поверхні прокату окалини і підготовки її до подальшої переробки, то щільний моток для такого споживача небажаний, оскільки у нього якість травлення істотно гірше, ніж у «пухкого» мотка – з низькою щільністю намотування. З іншого боку, «пухкий» моток гірший при транспортуванні – він займає більше місця, легше піддається ушкодженням, може порушуватися його форма. Тому для підприємства, у якого за технологією передбачене абразивне зачищення поверхні прокату перед подальшою обробкою, або для арматурного прокату, який використовується в будівельній індустрії, бажані мотки з щільним намотуванням. Технологія підготовки поверхні прокату для травлення використовується, в основному, на вітчизняних метизних і машинобудівних підприємствах і підприємствах СНД. На сучасних підприємствах, насамперед – у закордонних споживачів сортового прокату в мотках, використовують абразивне зачищення поверхні прокату, що зв'язано, у тому числі, і з вимогами екології.

Для підприємств першої групи інтерес представляє моток перемінної щільності – із щільним намотуванням зовнішніх і внутрішніх шарів мотка і менш щільним намотуванням середніх шарів мотка, що забезпечувало б як їхній гарну якість травлення, так і менше ушкодження при транспортуванні. Моток перемінної щільності становить інтерес і при рішенні задачі стабілізації механічних властивостей прокату по його довжині, зв'язаної з нерівномірністю остигання зовнішніх і внутрішніх шарів прокату [7]. Першочерговими ж вимогами до прокату є вимоги по точності геометричних розмірів його поперечного перетину. Особливо важливо дана вимога для прокату, що поставляється на метизні і машинобудівні підприємства, оскільки використання прокату з поперечними розмірами в мінусовому полі допуску дозволяє знизити енерговитрати і втрати металу при його переробці.

Ставиться задача проаналізувати проблематику і шляхи удосконалення управління змоткою сортового прокату для максимального забезпечення вимог споживачів.

Виклад основного матеріалу досліджень. На рис.1 схематично представлені механізми,

взаємодіючі в процесі намотування мотка та сили, що діють на прокат на ділянці змотки.

Процесові намотування прокату на барабан моталки передують процес захоплення прокату моталкою. Після контакту зі столом, прокат, що знаходиться на столі, віджимается відцентровою силою до внутрішньої поверхні бурту столу. Після того, як сила тертя прокату об борт столу досягне величини достатньої для вигину прокату, що знаходиться між столом і носком (торцем з боку столу моталки) укладальника, необхідно почати розгін привода моталки від частоти обертання холостого ходу до частоти обертання при захопленні, що «в ідеалі» повинна бути:

$$\omega_{\text{дв_зхв_б}} = k_{\text{м_оп}} \cdot \frac{V_{\text{п}}}{R_{\text{ом}}} \cdot i_{\text{рм}},$$

де $\omega_{\text{дв_зхв_б}}$ – частота обертання привода моталки при якій здійснюється захват прокату барабаном моталки; $V_{\text{п}}$ – лінійна швидкість прокату; $R_{\text{ом}}$ – радіус барабана моталки; $i_{\text{рм}}$ – передаточне число редуктора моталки; $k_{\text{м_оп}}$ – коефіцієнт опередження моталки, який в «ідеальному» випадку дорівнює:

$$k_{\text{м_оп_min}} = 1 + \frac{D_{\text{п}}}{2 \cdot R_{\text{ом}}},$$

де $D_{\text{п}}$ – діаметр прокату, що змотується.

Надійне захоплення здійснюється після декількох обертів столу (і, відповідно, барабана столу) моталки на частоті обертання захоплення, після чого включається в роботу укладальник і починає свій рух нагору, а система управління привода переходить з режиму стабілізації частоти обертання в режим стабілізації струму змотки. Процес захоплення прокату моталкою багато в чому визначає товарний вид мотка. Так, затримка з початком «підрозгону» привода моталки приводить до утворення декількох витків прокату з діаметром, обумовленим внутрішнім діаметром бурту столу моталки, тобто більшим зовнішнього діаметра мотка, що погіршує товарний вигляд мотка й умови його транспортування. Передчасний початок «підрозгону» приводить до погіршення умов захоплення і «буравлення» прокату.

Не менш важливо забезпечити необхідну частоту обертання привода при захопленні і вчасно перейти від фази захоплення до фази намотування прокату – почати рух укладальника і перевести привод у режим стабілізації струму змотки.

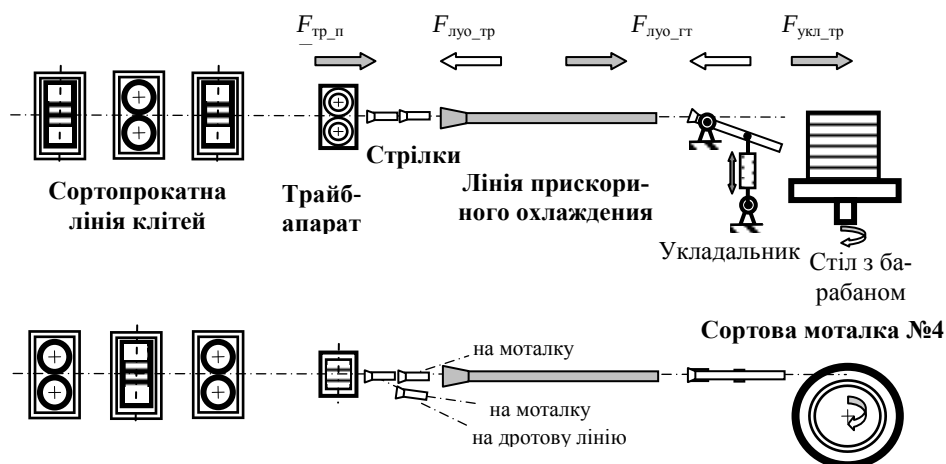


Рисунок 1 - Механізми, що взаємодіють у процесі змотки мотка сортового прокату в умовах дрібносоротно-дротового стану ДСДС 250/150-6 і сили, впливаючі на прокат на ділянці змотки: $F_{тр_п}$ – сила, що впливає на прокат з боку трайбапарата; $F_{лпо_тр}$ – сила тертя прокату в лінії ушвидченого охолодження і в стрілках; $F_{лпо_гт}$ – сила гідротранспортування прокату в лінії ушвидченого охолодження; $F_{укл_тр}$ – сила тертя прокату в укладчику моталки; $F_{м_н}$ – сила натягу прокату перед барабаном моталки

Затримка в переході до намотування прокату приводить до більш «повної» нижньої частини мотка через локальне намотування декількох витків прокату на нижню частину барабана.

Передчасний перехід до намотування прокату приводить до більш «худої» нижньої частини мотка через спадання перших витків прокату внаслідок їхнього нещільного контакту з барабаном. В обох випадках неправильне формування першого шару погіршує товарний вигляд мотка і приводить до додаткових ривків натягу прокату через додаткову зміну радіуса змотки прокату по ходу намотування шарів мотка прокату. Завищення, як і заниження, частоти обертання привода моталки при переході до фази змотки прокату приведе до результатів, аналогічним затримці і передчасному переходу до намотування прокату. Крім того, розбіжність лінійних швидкостей прокату і поверхні барабана моталки при переході до намотування прокату викликає ривок натягу прокату перед кліткою і, як наслідок, локальну утяжку прокату на виході з кліти. При виявленні ВТК таких ділянок мотки відбраковуються. Надмірний натяг прокату перед моталкою при намотуванні першого шару мотка, викликане невідповідністю частоти обертання привода моталки і лінійної швидкості прокату на початковій стадії фази намотування, приводить до деформації витків першого шару – «відбитку» на них пальців барабана моталки, що також є бракувальною ознакою для ВТК. Намотування прокату на барабан моталки даного типу – з пошаровим намотуванням, здійснюється з натягом прокату, який необхідний для створення в прокаті згинаючих зусиль для його щільного притулення до поверхні мотка. Дослідження, проведені на стані при удосконалюванні технології виробництва мотків сортового прокату [5], показали залежність зміни поперечних

геометричних розмірів прокату по довжині від зміни його натягу на ділянці моталка – випускна кліть у процесі намотування прокату. Оскільки на даній ділянці прокат зв'язує між собою ряд механізмів, робота яких визначає натяг прокату на різних технологічних проміжках даної технологічної ділянки, то при рішенні науково-технічної задачі підвищення якості змотки необхідно розглядати весь комплекс устаткування, що приймає участь у змотці сортового прокату. Виходячи з існуючої схеми розміщення технологічного устаткування, може бути виділено два основних технологічних проміжки: проміжок кліть – трайбапарат і проміжок трайбапарат – моталка. Таким чином, в управлінні режимом змотки сортового прокату беруть участь автоматизований електропривід трьох механізмів: електропривод моталки, електропривод випускної кліти й електропривод трайбапарата. Тому розгляд у роботі [4] процесів намотування прокату винятково з технологічної точки зору без обліку особливостей роботи електроприводів механізмів, взаємодіючих при змотці сортового прокату не забезпечує рішення задачі підвищення якості мотків. Зокрема, в системі автоматизованого електроприводу моталки, для підтримки сталості натягу прокату при намотуванні недостатньо обмежуватися традиційною стабілізацією струму змотки, оскільки при цьому не враховується особливості пошарового намотування і динаміка привода, зв'язана зі зміною довжини прокату між випускною кліткою і моталкою при переміщенні укладальника і практично стрибкоподібного збільшення лінійної швидкості намотування прокату при переході із шару на шар і, як наслідок, стрімкого шпильястого росту натягу прокату перед моталкою. Додаткова стабілізація натягу змотки і зниження амплітуди його стрибка при переході до намотування нового

шару може бути досягнута за рахунок корекції струму змотки прокату в залежності від положення укладальника. У той же час, до утяжки профілю на виході випускної клітці приводить не натяг змотки прокату – натяг прокату перед моталкою, а натяг прокату безпосередньо за кліттю. Тому, для забезпечення раціонального співвідношення натягу прокату як перед моталкою (натяг змотки) і натягу за кліттю, необхідно забезпечити погоджене управління всім комплексом вихідної сторони стану: механізмами моталки, трайбапаратом, випускною кліттю для забезпечення. Реалізація пошарового управління щільністю намотування прокату припускає регулювання швидкості руху укладальника відповідно до завдання в досить широких межах. В даний час живлення гідроциліндрів укладальників моталок здійснюється від загальної гідростанції ділянки моталок через набудовані дроселі, що, саме по собі, не забезпечує необхідного плавного регулювання швидкості укладальника. До гідравлічної станції підключений ряд потужних споживачів, яким: гідравлічні системи підйому столів моталок, гідравлічні системи секцій крокуючих транспортерів і деякі більш дрібні споживачі, робота яких приводить до коливань тиску на вході гідроциліндра.

Одним з напрямків рішення даної задачі є перехід до живлення гідроприводу кожного укладальника від локальної гідравлічної станції з регулюванням витрати масла частотою обертання привода насоса гідравлічної станції. Таке технічне рішення дозволило б регулювати витрату масла в гідроциліндрі укладальника в широких межах. Ще одною задачею керування намотуванням прокату, спрямованої на підвищення товарного виду мотків, вироблених на

стані ДСДС 250/150-6, є зменшення кількості зривів верхніх витків при намотуванні. Однак, її рішення може бути отримане після досліджень причин, що приводять до такого зриву.

Висновки. У результаті аналізу процесу змотки сортового прокату в мотки встановлено наступне. Для одержання товарного виду мотка і стабільного процесу його намотування необхідно забезпечити погоджене управління частотою обертання столу моталки й укладальника на етапі захоплення прокату моталкою, у процесі змотки сортового прокату в режимі стабілізації струму автоматизованого електропривода столу моталки виникають ривки натягу, зв'язані з переходом до намотування нового шару, що негативно позначається на якості намотування прокату, можливим напрямком у підвищенні якості змотки є регулювання натягу змотки за рахунок управління взаємодіючими електроприводами механізмів ділянки змотки сортового прокату, забезпечення якісного намотування мотка вимагає рішення задачі точного регулювання швидкості руху укладальника в залежності від поточного намотуваного шару і частоти обертання столу моталки, для підвищення якості змотки необхідно досліджувати можливість зменшення імовірності зриву витків за рахунок управління швидкістю руху укладальника і натягом прокату при переході до намотування нового шару.

Одним з напрямків рішення задачі плавного регулювання швидкості руху укладальника в широких межах є перехід до забезпечення гідроприводу кожного укладальника від локальної гідравлічної станції з регулюванням подачі масла шляхом зміни частоти обертання привода насоса гідравлічної станції.

Бібліографічний список

1. Касьяненко В.Г., Левченко Л.Н., Машкин Л.Ф., Савенчук А.С., Ступка А.Г. Исследование эксплуатационной надежности моталок мелкосортного стана. – В кн.: Металлургическое машиноведение и ремонт оборудования. М.: Металлургия. – 1979. – №8. С.24-26
2. Левченко Л.Н., Касьяненко В.Г., Машкин Л.Ф., Ступка А.Г., Родоманов В.А. Улучшение работы моталок мелкосортного стана 250-6. – Металлург. – 1981. – С. 33-34
3. Литвин А.В. Метод определения критических углов при намотке с натяжением мелкосортного прутка на гладкий барабан моталки // сб. тр-ов ИЧМ, т.27. – М.: Металлургия, 1967. – С.129-143.
4. Ступка А.Г. Исследование и совершенствование процесса намотки бунтов регулируемой плотности на мелкосортном непрерывном стане. Автореферат. Дис. к.т.н. – Днепропетровск. – 1979.
5. Браудо Д.Л. Совершенствование автоматизированного электропривода моталок непрерывных мелкосортных станов с целью повышения их технико-экономических показателей: дис. ... канд. техн. наук / Д.Л. Браудо: Д., 1982. – 199с.
6. Система управления скоростным режимом прокатки сортовой линии мелкосортно-проволочного стана 250/150 ОАО «КГМК «Криворожсталь» / В.А. Шеремет, М.А. Бабенко, В.А. Щур, А.В. Скляр, В.Н. Куваев, И.В. Политов, Ю.П. Карпинский, В.А. Чигринский // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2004. – №3. – С.104-110.
7. Моделирование процесса охлаждения мотка сортового проката / В.Н. Куваев, В.А. Чигринский, Д.А. Иванов, И.В. Политов, Я.Г. Куваев, В.А. Щур // Обработка материалов давлением: Сб. науч. тр-ов. – 2008. – №1(19) – С.99-104.

Стаття надійшла 20 лютого 2015 року

УДК 620. 197

Е.В. Белая*

Анализ современных защитных покрытий и разработка системы противокоррозионной защиты железнодорожных колес

Сделан анализ современных материалов для защиты железнодорожных колес от коррозионных повреждений. Разработана система и обоснованы рекомендации по применению защитных покрытий для временной защиты поверхностей железнодорожных колес при хранении их на складах и припортовых зонах, транспортировке морскими и сухопутными путями и эксплуатации.

Зроблено аналіз сучасних матеріалів для захисту залізничних коліс від корозійних пошкоджень. Розроблена система та обґрунтовані рекомендації щодо застосування захисних покриттів для часового захисту поверхні залізничних коліс при збереженні їх на складах та припортових зонах, транспортуванні морськими та сухопутними шляхами і експлуатації.

Analysis of modern protective coating was carried out for protection of railway wheels against corrosion damage. Special system was worked out with substantiated recommendations for application of protective coating for temporary protection of wheels surface during their storage at storehouses and port areas, during transportation by sea and by ground as well as during their operation (use). Ref. pict.4, table 3, bibliography 4.

Вступление. Участки коррозионных повреждений являются концентраторами напряжений и провоцируют развитие и рост усталостных трещин в железнодорожных колесах при эксплуатации. Это обуславливает необходимость снижения коррозионного поражения поверхности колес еще на предэксплуатационных этапах их «жизни». Целесообразно наносить защитные покрытия, т.е. создать барьер между поверхностью колес и окружающей средой [1].

Результаты исследований и их обсуждение. Для антикоррозионной защиты железнодорожных колес на период их хранения, транспортировки, а также эксплуатации в определенных условиях разработаны системы покрытий с использованием цинкнаполненных композиций (ЦНК). Были исследованы различные современные композиции для выявления наиболее эффективных для защиты поверхности железнодорожных колес в различных условиях:

композиции ЦИНОТАН, ЦИНОЛ, CASTROL Rustilo Aqua 2 FD, CASTROL Rustilo 181, CASTROL Rustilo DWX 32[2-4]. Коррозионные испытания образцов, вырезанных из дисков и ободьев исследованных колес, проводили в камере солевого тумана SC 450/KWT (ГОСТ 9.401), в термогидрокамере Г- 4 (ГОСТ 9.041 – 74), натурные испытания проводили на площадке для атмосферных исследований (ГОСТ 15150 – 69 и ГОСТ 9.039 – 74). Электрохимические исследования выполнены с помощью потенциостатов IPC-Pro (с вмонтированным микропроцессором и выходом на персональный компьютер) и П-5848 получили потенциодинамические кривые. С помощью потенциостата ПИ-50-1 (с программатором ПР-8) изучали стационарную зависимость процесса растворения металла. В таблицах 1–3 приведены данные, полученные при исследовании защитных свойств различных покрытий на стальных образцах.

Таблица 1 - Результаты испытаний образцов стали марки R7 с покрытиями

Материал покрытия	Образцы из части колеса	Степень поражения поверхности (%) за период испытаний в		
		камере солевого тумана, 3сут	термогидрокамере Г- 4, 190 сут	натурных условиях, 250 сут
Rustilo Aqua 2 FD	обод	80	4	9
	диск	80	3	8
Rustilo 181	обод	75	6	6
	диск	75	4	5
Rustilo DWX 32	обод	85	8	14
	диск	85	6	12
Цинол	обод	3	2	1
	диск	2	1	0

*Белая Елена Викторовна, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.

Рецензент, Трегубенко Геннадий Николаевич, профессор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов стали марки 2 с покрытиями

Материал покрытия	Образцы из части колеса	Степень поражения поверхности (%) за период испытаний в		
		камере солевого тумана, 3 сут	термогидрокамере Г- 4, 190 сут	натурных условиях, 250 сут
Rustilo Aqua 2 FD	обод	85	5	12
	диск	85	4	10
Rustilo 181	обод	80	8	8
	диск	80	6	8
Rustilo DWX 32	обод	88	10	15
	диск	88	8	13
Цинол	обод	5	3	1
	диск	3	2	1

Таблица 3 - Результаты испытаний образцов стали марки 3 с покрытиями

Материал покрытия	Образцы из части колеса	Степень поражения поверхности (%) за период испытаний в		
		камере солевого тумана, 3 сут	термогидрокамере Г-4, 190 сут	натурных условиях, 250 сут
Rustilo Aqua 2 FD	обод	90	7	14
	диск	90	6	12
Rustilo 181	обод	85	10	12
	диск	85	8	10
Rustilo DWX 32	обод	95	12	17
	диск	90	10	15
Цинол	обод	8	5	3
	диск	7	4	2

Анализ результатов исследований защитных свойств различных покрытий на образцах колесной стали показал, что более эффективными являются композиции Rustilo DWX 32, Rustilo 181, Rustilo Aqua 2 FD, обработка поверхности образцов которыми обеспечила их достаточно надежную антикоррозионную защиту в атмосферных условиях. Из испытанных ЦНК максимально эффективную защиту обеспечивает композиция Цинол. Так, при испытаниях в термогидрокамере Г- 4 композиция обеспечила 100%-ную защиту поверхности образцов стали марки R7, поражения поверхности образцов колес из сталей марок 2 и 3 из диска и из обода составило, в %: 4 и 5, соответственно, при испытании в камере солевого тумана первые проявления коррозионного разрушения появились после 192 часов. За время испытаний поверхность образцов из части ободьев

прокорродировала интенсивнее, чем поверхность образцов из дисков колес.

На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение: для долговременной защиты в агрессивных средах наиболее эффективным является применение цинкнаполненного покрытия типа Цинол. Покрытие Rustilo Aqua 2 FD также обеспечивает достаточно эффективную временную защиту колесной стали в атмосферных и влажных условиях даже при повышенных температурах.

Наиболее распространенным механизмом коррозии в условиях эксплуатации колес при взаимодействии с влажной окружающей средой является электрохимический. Важными характеристиками коррозионного разрушения металла является величина его стационарного потенциала и зависимость скорости ионизации от величины потенциала. Эту зависимость

характеризуют анодные поляризационные кривые.

На анодных кривых, полученных при испытаниях образцов из стали марки R7, поверхность которых была обработана консервационным материалом Rustilo Aqua 2 FD, наблюдались меньшие токи растворения по сравнению с образцами из сталей марок 2 и 3. Стационарные потенциалы

поверхности образцов из сталей марок R7, 2, 3 из ободьев и из дисков с нанесенным покрытием имели значения: В: -0,198, -0,22, -0,230; -0,174, -0,210, -0,225, соответственно.

Сравнение электрохимических параметров, характеризующих коррозионную стойкость образцов из ободьев и из дисков колес с покрытием Rustilo Aqua 2 FD, представлены на рисунках 1 -2.

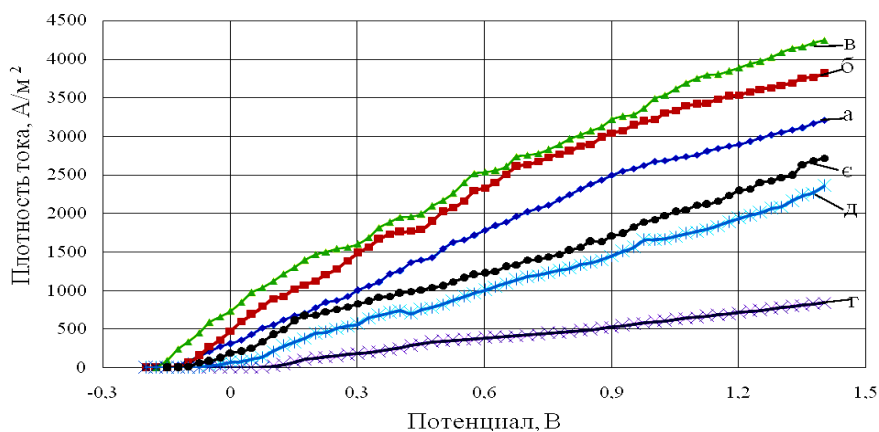


Рисунок 1 - Кривые анодной поляризации образцов из дисков колес из сталей марок R7, 2 и 3 без покрытия (а, б, в) и с покрытием Rustilo Aqua 2 FD (г, д, е)

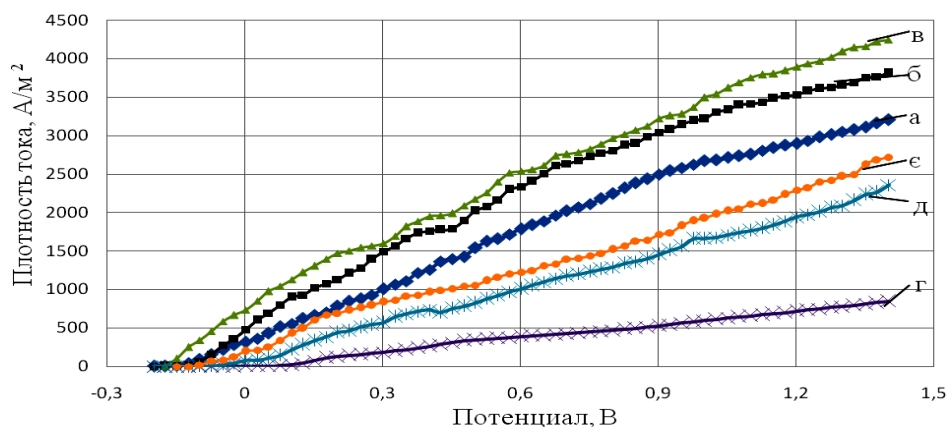


Рисунок 2 - Кривые анодной поляризации образцов из ободьев колес из сталей марок R7, 2 и 3 без покрытия (а, б, в) и с покрытием Rustilo Aqua 2 FD (г, д, е)

После обработки поверхности образцов сталей марок R7, 2, 3 композицией Цинол значения плотности тока растворения изменяются в зависимости от содержания углерода в сплаве и от

места вырезки образца. Наиболее стойкими к коррозионному разрушению оказались образцы из стали марки R7 с покрытием (рис. 3 - 4).

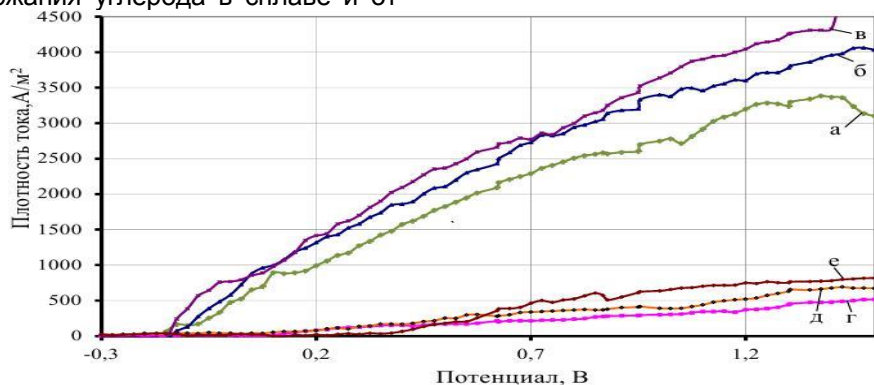


Рисунок 3 - Кривые анодной поляризации образцов из ободьев колес из сталей марок R7, 2 и 3 без покрытия (а, б, в) и с покрытием Цинол (г, д, е)

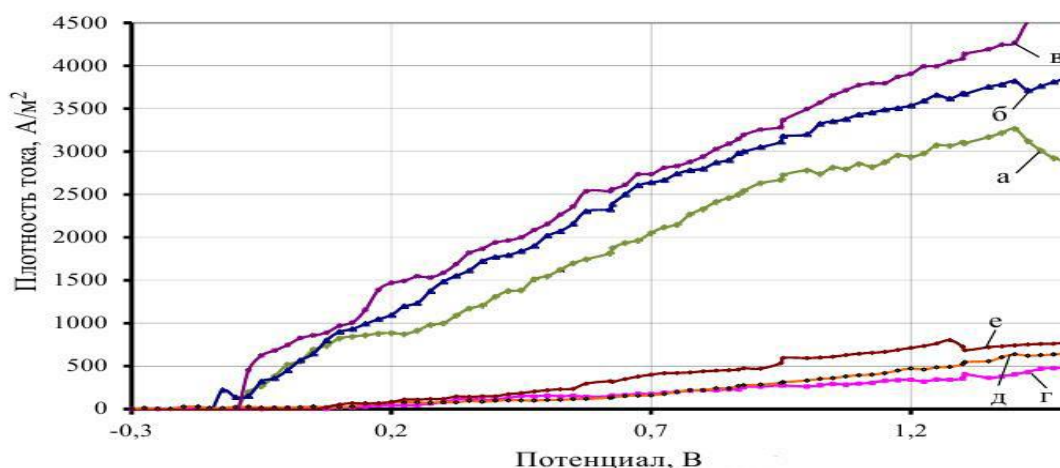


Рисунок 4 - Кривые анодной поляризации образцов из дисков колес из сталей марок R7, 2 и 3 без покрытия (а, б, в) и с покрытием Циол (г, д, е)

Вывод. Установлено, что максимальную склонность к коррозии проявили образцы, отобранные из ободьев колес, что объясняется остаточными термическими напряжениями. Наиболее агрессивной для колесных сталей является влажная среда, содержащая ионы хлора.

Разработана система и обоснованы рекомендации по применению современных

материалов для временной защиты колес от коррозионных повреждений при хранении и транспортировке в различных условиях. Нанесение защитных покрытий типа Rustilo Aqua 2 FD и Циол рекомендуется на диск, переходную зону диск-обод и обод железнодорожных колес.

Библиографический список

1. Сайт «Центр коррозионной защиты объектов промышленности». Режим доступа: <http://zinol.su/>
2. Сайт «Castrol Rustilo Aqua 2 FD». Режим доступа: <http://ukrspecservice.com.ua/castrol.rustilo-aqua-2-fd>
3. Сайт «Castrol Rustilo 181». Режим доступа: http://castrol.com.ua/catalog/Rustilo_181.pdf
4. Сайт «Castrol Rustilo DWX 32». Режим доступа: http://castrol.com.ua/castrol/RustiloDWX_32.pdf

Статья поступила 19 января 2015 года

УДК 621.785:539.53

В.К.Николаєв, В.А. Доморацький*

Забезпечення надійності вузлів тертя при застосуванні продуктів піролізу металоорганічних сполук

Досліджено різні методи зміцнення і підвищення корозійної стійкості бронзового каркаса - основи поверхні тертя. Визначено схему процесу для використання перспективних металоорганічних сполук хрому. Результатом досліджень стало створення технології виробництва бронзофторопластових підшипників ковзання з вмістом хрому 6 ± 10 об.%, експлуатація яких в умовах морського середовища не вимагає застосування періодичного мастила. Розроблені та застосовані металофторопластові матеріали, що містять хром і карбід хрому та забезпечують 3 ± 5 кратне підвищення зносостійкості та працездатності, істотно знижуючи при цьому експлуатаційні витрати та зберігаючи високу боєздатність гармат. Успіх використання цієї розробки в артилерійській системі АК-130 забезпечив їй широке застосування.

Исследованы различные методы упрочнения и повышения коррозионной стойкости бронзового каркаса - основы поверхности трения. Определена схема процесса для использования перспективных металлоорганических соединений хрома. Результатом исследований стало создание технологии производства бронзофторопластовых подшипников скольжения с содержанием хрома $6-10$ об.%, эксплуатация которых в условиях морской среды не требует применения периодической смазки. Разработаны и применены металлофторопластовые материалы, содержащие хром и карбиды хрома и обеспечивающие $3-5$ кратное повышение износостойкости и работоспособности, значительно снижая при этом эксплуатационные затраты и сохраняя высокую боеготовность пушек. Успех использования этой разработки в артиллерийской системе АК-130 обеспечил ей широкое применение.

We studied different methods of strengthening and enhancing the corrosion resistance of bronze frame - the basis of the friction surface. A flow chart for the use of advanced organometallic chromium compounds was determined. The study resulted in the creation of the production technology for PTFE bronze friction bearings with chromium content of 6 ± 6 volume percentage, the operation of which in terms of the marine environment does not require intermittent lubrication. Due to success of this development use in the gun weapon system, it is now widely used.

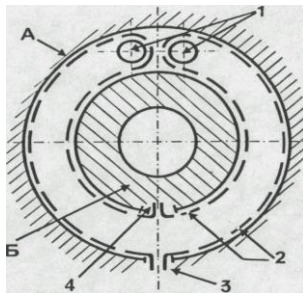
Вступ. У забезпечення нормальної працездатності всіх вузлів тертя артустановки АК-130, в тому числі і шарнірів токогідропневмоперехода вимушено застосування індивідуальних «масляничок» до кожного шарніру і наявність у «Регламенті експлуатації виробу» розділів з настійною вимогою регулярного обстеження всіх вузлів тертя і прокачування маслюк. Проте, враховуючи, що якщо експлуатаційники виявляться відповідальними та сумлінними і згідно з «Регламентом ...» почнуть намагатися заповнювати навіть природні втрати мастила у вузлах тертя, то зробити це їм, без демонтажу окремих вузлів, практично неможливо через перевантаженість всього простору під гарматною вежею механізмами і конструкціями самого виробу, навіть без боєкомплекту. Це одне з головних обставин, що визначає необхідність зробити вузли тертя працездатними без подачі мастила протягом не менше 10 років. По «Регламенту» перевірка працездатності систем пожежогасіння відсіків під палубою періодично здійснюється через розпилювальні форсунки водою з наступною відкачкою і природним висиханням. Це визначає необхідність застосування у вузлах тертя матеріалів з високою корозійною стійкістю до атмосфери сольового туману і періодичного занурення в воду різної концентрації.

Комплекси подачі боєприпасів в автоматичних гарматах середнього калібру являють собою

складні гідропневмомеханічні системи, розташовані безпосередньо в барбеті. Ці вузли при експлуатації і регламентному випробуванні систем пожежогасіння охолоджуються водою (рис.1). Важконавантажені підшипники, на які спираються елементи механізмів подачі, забезпечуються маслянками для подачі мастила в кожне рухливе з'єднання. Вони повинні бути працездатні в будь-який момент при заданих умовах експлуатації без мастильного матеріалу (ММ) в будь-яких кліматичних умовах (в т.ч. в сольовому тумані) протягом не менше 10 років. Необхідність мінімізації масогабаритних характеристик системи для забезпечення максимального боєзапасу потребує компактного розміщення всіх елементів артилерійських установок, що робить можливим доступ до маслянок тільки при великовузловому розбиранні установок. Тому, для підшипників цих систем уявлялося природним використання різноманітних за формою і розмірами вкладишів ковзання з антифрикційних металофторопластових матеріалів, що витримують високі навантаження при терті без ММ в широкому діапазоні температур ($-25 \pm +300^\circ\text{C}$) [1,2]. Проте, їх застосування в розглянутих вузлах обмежено низькою корозійною стійкістю бронзової основи в умовах сольового туману. Проведені дослідження показали, що модифікація цих матеріалів не повинна змінювати характеру пористості антифрикційного шару.

* Николаев Володимир Костянтинович, ст. наук. співр. Дніпропетровського гірничого університету, Доморацький Всеволод Артурович, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.

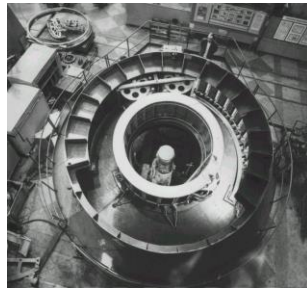
Рецензент, Шломчак Георгій Григорович, професор-консультант Національної металургійної академії України, д.т.н., професор.



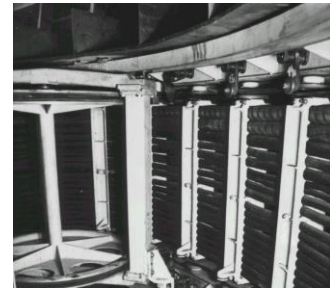
А-барбет;

Б - частина, що обертається;

1 - каретки; 2 - "зіпки" гідротоконвеноперехода; 3 - подача енергоносіїв в барбет; 4 - подача енергоносіїв у обертвову частину



Вид зверху



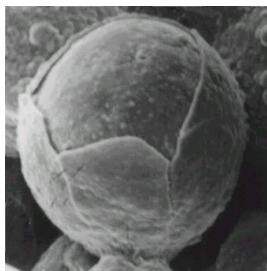
Правий "велосипедний" ланцюг гідротоконвенопереходу

Рисунок 1 - Схема та загальний вигляд гідротоконвенопереходу

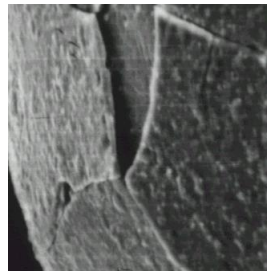
Експлуатаційні вимоги до вузлів тертя наступні: температура середовища - $25 \div + 40^\circ\text{C}$, швидкість ковзання - 0,5 м/с, коефіцієнт тертя - $0,15 \div 0,25$, динамічне навантаження - 30 МПа, максимальне статичне навантаження -

100 МПа, допустимий знос на сторону 0,15мм, група корозійної стійкості по ГОСТ 13819-68 не нижче III, ресурс - 50 тис. обертів. Твердість поверхневого шару контртіла 45...50 HRC, шаруватість Ra 1,60.

Методика експерименту. В експериментах використовувалися металоорганічні сполуки хрому (МОС). Швидкість осадження покриття з хрому і карбідів хрому $2,22 \div 4,17 \cdot 10^{-3}$ мкм/с при температурі $450 \div 600^\circ\text{C}$.



X600

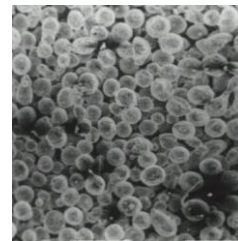


X1500

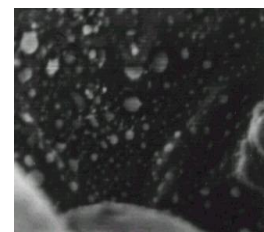
Рисунок 2 - Поверхні сферичних часток

Цей температурний діапазон виключав зростання щільності бронзового каркасу. Розкладання проводили в замкнутому обсязі при постійній площі розділу рухомої фази і осаду в кінетичній області при температурах підкладки $400 \div 600^\circ\text{C}$ (рис.3).

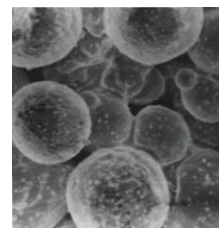
Адсорбція компонентів реакції задовольняла ізотермі Генрі. Подача МОС здійснювалася через дозатор зі швидкістю $(1,0 \div 1,2) \cdot 10^{-5}$ м³/год (витрата МОС через дозатор - $2,78 \div 3,33 \cdot 10^{-9}$ м³/с). Попере



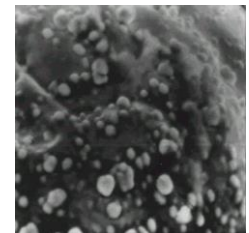
а)



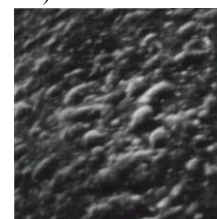
б)



в)



г)



д)



е)

а - x20, б - x1500, в - x300, г - x1500, д - x3000, е - x1500

Рисунок 3 - Поверхні сферичних часток спеченого бронзового каркаса

дній вакуум в реакційній камері - 8 Па, температура деталей - $450^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.

Результати експерименту та їх обговорення. Газофазний піроліз забезпечив формування суцільного шару Cr і Cr₂C на частинках бронзового каркаса (рис.2). без сколів і порушень суцільності, характерних для хромогальванічного покриття з агрегатами твердих тонкодисперсних часток Cr і Cr₂C і з шаруватою структурою, що свід-

чить про перехід від одночасткового механізму їх виникнення до механізму, описуваного рівнянням Смолюховського, що мають розміри 4,8х2,4 мкм. (рис.3а). Після осадження зберігається наскрізна пористість і частки покриття проникають на сталеву підкладку (рис.3б). Адгезія покриття - 300/350 МПа. Вивчення морфології поверхні покриття показало відсутність регулярної дендритної текстури поверхні, характерної для непокритих часток, тобто при утворенні покриття мікродфекти поверхні, що є джерелами корозійно-механічного зношування, заліковуються. Макроструктура покриття на шийках спікання стовпчаста. Вона являє за своєю будовою ансамбль "конусів зростання" (рис.3в). Це обумовлено нерів-

новажним станом структури бронзи в тонкому приповерхневому шарі і зміною поверхневої енергії міжфазних кордонів рідинної манжети межчасткового меніска в цій зоні спікання завдяки об'ємної та поверхневої дифузії (рис.3г+3е). Дослідження косих зрізів показали, що покриття має товщину 15÷30 мкм. Мікротвердість покриття досягає $1,5\div1,9\cdot10^4$ МПа, а поверхневого шару насичених бронзових часток 5,5÷5,7 ГПа (на глибині $0,035\cdot10^{-3}$ м). Це можна пояснити заліковуванням приповерхневих дефектів, що забезпечує стійку роботу пари тертя при швидкості ковзання 1 м/с в контакт з контртілом (45...50 HRC) і навантаженні до можливого схоплювання 60÷70 МПа. У той час як схоплювання у нехромованого бронзового

Таблиця 1 - Результати випробувань зразків на корозію і тертя

вид зразка	Умови випробувань	Термін випробувань, год.	Зовнішній вигляд зразків після випробувань	Швидкість корозії, $\text{кг/м}^3\text{с}$, ($\cdot$) 10^{-8}	Коефіцієнт тертя
Без покриття хромом	3 %-ний розчин NaCl	2160	Поверхня і торці покриті продуктами корозії жовтого і зеленого кольору	3,13	$\geq 0,8$ (осередки руйнування на поверхні тертя)
	Сольовий туман			3,29	
З покриттям хромом	3 %-ний розчин NaCl		Продукти корозії жовтого кольору по торцях зразків і потемніння поверхні. Немає відшаровування бронзи	0,047	$0,2 \div 0,25$
	Сольовий туман			0,125	

каркасу спостерігалось при 20 МПа. Імітаційні випробування змінною зануренням в 3%-ний розчин NaCl і зберіганням в атмосфері морського туману показали, що покриті хромом зразки зберегли необхідний для експлуатації коефіцієнт тертя (табл.1). Виконані для дослідження антифрикційні деталі дозволили провести порівняльні натурні випробування. Дослідні вкладиші витримали експлуатаційні випробування в умовах тертя без мастила. Їх контроль після 12,6 тис. циклів і після повного обсягу випробувань (50400 циклів) і контрольні вибіркові заміри штатних втулок з приму-

совою подачею мастила показали, що знос знаходиться в межах вимог експлуатації і вони при заданому числі циклів не поступаються по працездатності штатним деталям з примусовою подачею мастила. Артилерійська установка в цілому витримала випробування і показала високу надійність в експлуатації.

Висновки. Обробка сферичних бронзових частин продуктами піролізу МОС забезпечила 3÷5 кратне підвищення зносостійкості і працездатності вузлів тертя.

Бібліографічний список

1. Семенов А. П., Савинский Ю.Э. Металлофторопластовые подшипники. - М.: Машиностроение, 1976. – 246 с.
2. Воронков Б. Д. Подшипники сухого трения. - Л.: Машиностроение. 1979. – 244 с.

Стаття надійшла 29 січня 2015 року.

Фізична модель прокатки реологічно складних металів з обмеженою пластичністю

Відповідно до вимог теорії подібності розроблено лабораторну фізичну модель процесу прокатування реологічно складних металів зі зниженою пластичністю. Її використання дозволяє вивчати причини виникнення і закономірності розвитку дефектів – рванин, тріщин та ін. Модель успішно реалізована в лабораторії фізичних методів досліджень пластичної формозміни металів НМетАУ. Створено новий спосіб прокатки з запобіганням утворення дефектів металу, щої обумовлюються локальним їх знеміцненням та їх низкою пластичністю.

В соответствии с требованиями теории подобия разработана лабораторная физическая модель процесса прокатки реологически сложных металлов с пониженной пластичностью. Ее использование позволяет изучать причины возникновения и закономерности развития дефектов – рванин, трещин и т.д. Модель успешно реализована в лаборатории физических методов исследования пластических формоизменений металлов в НМетАУ. Разработан новый способ прокатки с предотвращением создания дефектов металла, что определяется локальным их разупрочнением и их низкой пластичностью.

A laboratory physical model for the process of rolling metals of complex rheology with limited plasticity had been developed according to requirements of the theory of similarity. This model allows studying the reasons of advent and mechanism of development of defects – fissures (tearing), cracks etc. The model had been successfully implemented in the Laboratory of physical methods of studying the unknown phenomena in the field of plastic metal forming. A new practice of rolling had been created, which prevents advent of metal defects caused with local softening and low plasticity of latters.

Вступ. Малопластичні метали та сплави, які в своїй більшості мають унікальні споживчі властивості, є незамінними в багатьох галузях техніки. Однак, пластичне їх формозмінення традиційними способами часто нетехнологічне, або неможливе через руйнування металів завдяки формуванню дефектів у вигляді рванин, тріщин, зморшок та ін.

Як показують сучасні експериментальні дослідження, важливу роль у формуванні закономірностей розвитку деформацій низки металів відіграють не тільки геометрична складність процесів, а і їх реологічні характеристики [1,2]. Неврахування цього при проектуванні нових технологій обумовлює їх високу трудомісткість, значні втрати металу і та енергії.

Через відсутність відповідних теоретичних розробок в галузі пластичності і руйнування реологічно складних металів, методи фізичного моделювання, які базуються на теорії подібності, є часто єдиною можливими при розв'язанні багатьох технологічних задач [3].

Метою статті є створення методами фізичного моделювання нових способів прокатки реологічно складних металів зі зниженою пластичністю.

Для цього поетапно виконані такі завдання: розроблені критерії моделювання, із залученням нової пластометрії уперше створені реологічно складні сплави-моделі, які мають знижену пластичність, але легко деформуються в лабораторних умовах [3], розроблені та виготовлені лабораторні системи для вивчення закономірностей розвитку деформацій реологічно складних сплавів, розроблена методика дослідження причин виникнення та закономірностей розвитку дефектів зра-

зків металів різної реологічної складності.

Моделювання здійснювалося на дослідницькому спеціалізованому лабораторному комплексі НМетАУ з прокатним станом нової конструкції [4].

У сталевих валках діаметром 100мм прокатувалися зразки перерізом 25х25мм із сплавів свинцю з телуrom або сурмою та із чистих металів - алюмінію, цинку. Досліди проводилися при кімнатній температурі. Залежно від параметрів реологічної складності та величин пластичності обраних металів зразки обтискувалися з різними



Рисунок 1 - Недокат зразка реологічно складного Pb-сплаву. Стрілками позначені кутові рванини

ступенями деформації, у тому числі з перевищенням характеристичних ступенів – ε_x .

Як приклад, на рис.1. наведено знімок недокату зразка із реологічно складного свинцевого сплаву (PbC1 + 3% Sb), прокатаного зі ступенем деформації $\varepsilon > 60\%$.

Характерною рисою форми зразків реологічно складних металів після прокатки є увігнутість біч-

*Шломчак Георгій Григорович, професор Національної металургійної академії України, д.т.н.,

Фірсова Тетяна Іванівна, . наук. співробітник Національної металургійної академії України,

Мироненко Миколай Андрійович, доцент Національної металургійної академії України, к.т.н.

Рецензент, Кадильникова Тетяна Михайлівна, зав.каф. Національної металургійної академії України, д.т.н., професор.

них граней. Це узгоджується з розкритими авторами механізмами пластичного плину реологічно складних металів у високому осередку деформації [5]. Їм притаманне переважне переміщення біляконтактних обсягів у розширення. В результаті динамічного знеміцнення металу за рахунок надвеликих локальних деформацій ($\varepsilon \gg \varepsilon_x$) та дії поздовжніх напружень розтягування σ_1 поблизу ребер штаб розкатів спостерігаються рванини в'язкого характеру (див. рис.1).

При прокатуванні зразків реологічно простих металів зі зниженою пластичністю спостерігається інша картина - боковини зразків набувають форми одинарної опуклої бочки. Рванини виникають посередині висоти бічних поверхонь зразків. Вони ілюструються знімком (рис.2) зразка технічно чистого (99,5%) алюмінію.

При $\sigma_s = 50 \dots 80$ МПа він має пластичні характеристики: $\delta = 30 \dots 40\%$, $\psi = 70 \dots 80\%$. Ступінь висотної деформації зразка $\varepsilon_h = 50\%$, поздовжньої у напрямку прокатки – $\varepsilon_l \cong 90\%$. На поверхні зразка утворилися крихкі рванини. Вони

обумовлені вичерпанням ресурсу пластичності металу.

На рис.3 наведена узагальнююча схема формування дефектів при вільному прокатуванні реологічно різних металів зі зниженою пластичністю. Руйнування реологічно складного металу спостерігається на бічних поверхнях двобочкоподібних за шириною розкатів у місцях найбільшого їх поширення (а). Зразки з реологічно простого металу руйнуються вздовж вісей їх бічних поверхонь (б).

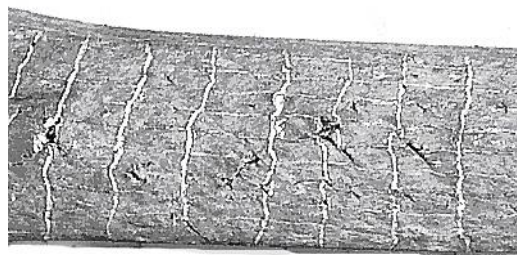


Рисунок 2 - Фрагмент бічної поверхні зразка реологічно простого металу (алюмінію) з розривами уздовж його осі

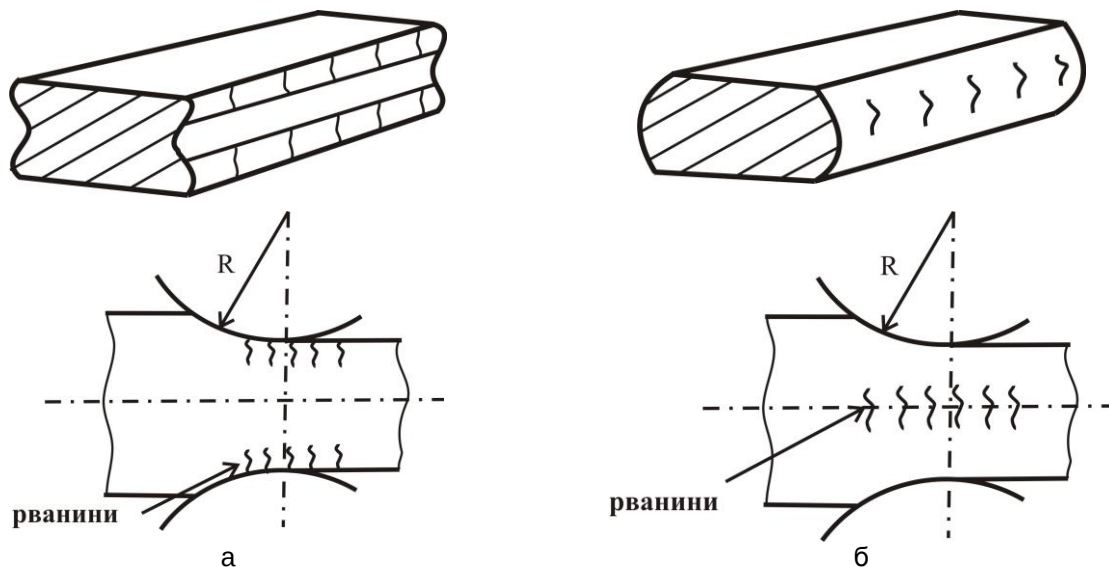


Рисунок 3 - Схеми формування дефектів при прокатуванні зразків металу: а - реологічно складного; б - реологічно простого

Руйнування різних за реологічною складністю малопластичних металів при прокатуванні можна попередити зменшенням або виключенням роз-



Рисунок 4 - Недокат зразка зі сплаву свинцю С1 з 3% Sb після обтиснення $\varepsilon \approx 60\%$ з обмеженням розширення штаби. Дефекти відсутні

ширення штаб, для чого була розроблена оригінальна методика для визначення параметрів обмеження розширення [6]. На основі результатів цих досліджень створено новий спосіб прокатки [7]. Ефективність способу успішно доведена в лабораторних умовах прокатуванням зразків сплавів-моделей та натурних металів.

На рис.4 наведено знімок недокатів зразка зі сплаву PbC1+3% Sb, що прокатувався з обмеженням розширення. Ніяких дефектів на ньому виявлено не було.

Такі самі результати (рис.5) отримані при прокатуванні малопластичного ($\varepsilon_x = 20 \dots 30 \%$, $\delta = 10 \dots 20\%$, $\psi = 60 \dots 80\%$) цинку.

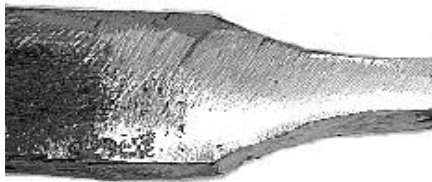


Рисунок 5 - Недокат зразка з чистого (99,9%) цинку після обтиснення $\varepsilon \approx 60\%$ з обмеженням розширення металу. Дефекти відсутні

Цікаво зазначити, що величини відносного подовження δ і характеристичної ступеня деформації ε_x цинку майже співпадають. При стандартних випробуваннях реологічно складних металів зразки розриваються в'язко при $\delta \approx \varepsilon_x$ за рахунок деформаційного знеміцнення металу в шийці, незважаючи на різницю в інших параметрах пластичності.

Прокатування ж зразків з того ж цинку без обмеження розширення навіть при невеликих ступенях деформації призводить до їх руйнування (рис.6).



Рисунок 6 - Руйнування зразка з чистого цинку при прокатуванні $\varepsilon \leq 10 \%$

Висновки. Розроблена лабораторна фізична модель процесу прокатки реологічно складних металів з обмеженою пластичністю, що дозволяє вивчати умови виникнення і закономірності розвитку дефектів штаб (рванина, тріщин та ін.).

Модель з успіхом використана в лабораторії фізичних методів дослідження закономірностей пластичного формозміни металів (НМетАУ) для створення нового способу прокатки.

Бібліографічний список

1. Шломчак Г.Г. Реологическая концепция в теории прокатки металлов // Теория и практика металлургии. — 2005.- № 3(52).- С.39-43.
2. Шломчак Г.Г. Основы научных исследований. Теория эксперимента в обработке металлов давлением// Навчальний посібник.- Дніпропетровськ: Пороги, 2005. — 161 с.
3. Пат.20358 Україна, МКИ G 01 N 3/28, 11/00. Матеріал для моделювання деформаційних аномалій вищих порядків реологічно складних металів та сплавів/ Шломчак Г.Г.(Україна). - № 95062682; Заявл. 06.06.95; Опубл. 27.02.98. Бюл.№ 1. - 4 с.
4. Пат.2655 Україна, МКИ B21 B1/00. Лабораторный прокатный стан/ Шломчак Г.Г.(Україна).- № 932907.59; Заявл. 19.03.93, 4930 929/SU 23.04.91. Опубл. 26.12.94. Бюл. 5-1. — 4 с.
5. Шломчак Г.Г Развитие представлений о высокоом очаге деформации// Металлургическая и горнорудная промышленность.- 2011. -№7.- С.38-42
6. Шломчак Г.Г., Фирсова Т.И., Мироненко Н.А. Параметры ограничения уширения при прокатке динамически разупрочняющихся металлов // Теория и практика металлургии. — 2011.- № 7.- С.38-42.
- 7 Пат. № 107415, Україна, B21B 3//00. Спосіб прокатки реологічно складних металів і пристрій для його здійснення / Шломчак Г.Г., Проїдак Ю.С., Фірсова Т.І. (Україна). Заявл.31.05.13; Опубл. 25.12.2014. Бюл. № 23. — 6 с. (Pioneer patent)/

Стаття надійшла 09 грудня 2014 року

УДК 669.017:621.778:621.771.22

Т. В. Балаханова, Г. В. Левченко, Г. О. Мединський*

Особливості формування макроструктури та дефектів поверхні трубних заготовок, виготовлених з безперервнолитих злитків

Досліджена трансформація структури безперервнолитого металу при виробництві трубної заготовки. Показано, що обсяг зачищення поверхні трубної заготовки значною мірою залежить від причин, пов'язаних із природою кристалізації, напружено-деформованого стану і плином металу при прокатці.

Исследована трансформация структуры непрерывнолитого металла при производстве трубной заготовки. Показано, что объем зачистки поверхности трубной заготовки в значительной степени зависит от причин, связанных с природой кристаллизации, напряженно-деформированного состояния и течением металла при прокатке.

The transformation of the structure of continuous cast metal at the manufacturing of the round billets has been investigated. It has been shown that the volume of surface steel conditioning of the round billets substantially depends on the reasons related to the nature of crystallization, the stress-strain state and flow of metal during the rolling.

Keywords: round billets, dendritic structure, draughting, surface defects, deformation.

Вступ. Якість готових труб у значній мірі визначається якістю вихідної трубної заготовки, оскільки дефекти, наявні на заготовках і злитках, як правило зберігаються на готових трубах. При виробництві трубної заготовки особлива увага звертається на необхідність підвищення якості поверхні. Наприклад, на ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф. Е. Дзержинського» для забезпечення необхідної стандартами якості поверхні більш 30% трубних заготовок зазнають зачищення.

Для визначення основних видів дефектів, що вражають поверхню катаних трубних заготовок проведений статистичний аналіз, у результаті якого встановлено, що із усієї безлічі дефектів, що зустрічаються на поверхні трубних заготовок, незалежно від марки сталі й розмірів заготовки (ступеню укова) різко виділяються – розкратані тріщини та забруднення (табл. 1). При цьому в категорію «забруднення» потрапили й тріщини напруги по неметалічним включенням і крайові забруднення, що трансформуються в плени в процесі деформації.

Окремо вимагає розгляду такий дефект поверхні як сітчасті тріщини. Як показано в таблиці, даний дефект утворюється найчастіше саме на заготовках, виготовлених зі сталі з низьким вмістом вуглецю, тобто близьких до перитектичних. Що й підтверджує проведений статистичний аналіз. Крім вибору оптимального хімічного складу сталі [1], для цих сталей особливо важливим є правильний вибір шлакоутворювальної суміші. Оскільки тріщини утворюються нижче температур солідуса, то потрібно значно зменшити витрати тепла від твердої корочки [2]. У той же час для підвищення якості поверхні металопродукції необхідно враховувати й інші можливі причини браку

поверхні круглого прокату. В цій роботі зроблена спроба зв'язати знання про природу дефектів поверхні безперервнолитих заготовок із трансформацією структури металу при виробництві круглого прокату.

Викладення основного матеріалу досліджень. Відомо, що чим більше ступінь укову вихідної заготовки, тим більше допускається критична глибина поверхневих дефектів, які усунуться під час деформації. Однак, при цьому необхідно враховувати загальне забруднення сталі газами та неметалевими включеннями (які осаджуючись на границях первинних зерен сприяють подальшому руйнуванню), а також особливості кристалізації цих сталей. Для того щоб найбільш вірно оцінити проробку металу як поверхневих ділянок, так і центральних зон трубних заготовок, проведене докладне дослідження трансформації дендритної структури трубних заготовок різного перерізу, отриманих з безперервнолитих заготовок розміром 335x400мм. У вихідній безперервнолитій заготовці існує величезне різноманіття дендритних структур. Це й тонкий шар дрібних рівновісних кристаликів на поверхні, і спрямована стовпчаста кристалізація, і зона рівновісних кристалів. На прикладі сталей 20, 45 і St37, виявлено, що стовпчасті кристали (рис. 1, а) займають приблизно половину площі перерізу безперервнолитої заготовки розміром 335x400мм, а в заготовках меншого розміру й того більше. Крім цього необхідно враховувати, що ці зони часто неоднорідні по своїм розмірам. Так, наприклад, у центральній зоні заготовки часто присутні й величезні дендрити з довжиною вітки до 1см, так і дуже дрібні – усього 150мкм (рис.1, б).

*Балаханова Тетяна Валеріївна, ст.наук.співр. Інституту чорної металургії, НАН України, к.т.н., Левченко Геннадій Васильович, зав.відд. Інституту чорної металургії, НАН України, д.т.н., професор, Мединський Григорій Олексійович, зам.нач.техн.відд. ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Дзержинського. Рецензент, Григоренко Володимир Устинович, професор Національної металургійної академії України, д.т.н.

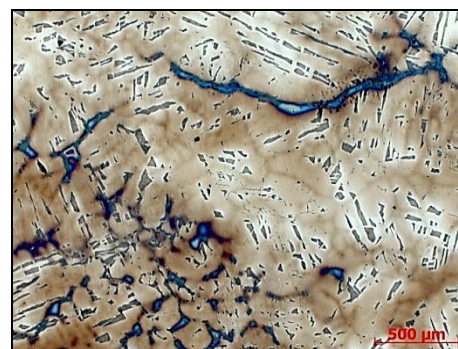
Таблиця 1 - Хімічний склад трубних сталей та дефекти поверхні трубної заготовки, що часто зустрічаються

Марка сталі	Хімічний склад, основні елементи, % мас.					Розкратані гарячі тріщини, %	Розкратані забруднення, і викликані ними дефекти, %
	C	Mn	Si	S	P		
St37.3, St37.4	0,09-0,15	0,35-0,65	0,17-0,37	0,040	0,040	50(в основному сітчасті)	30
20	0,17-0,24	0,35-0,65	0,17-0,37	0,040	0,035	47,7	25
LF2	0,16-0,22	1,00-1,35	0,15-0,30	0,040	0,035	84 (в основному сітчасті)	16
09Г2С	н.б. 0,12	1,30-1,70	0,50-0,80	0,040	0,035	60 (в основному сітчасті)	40
St 52.0, St52.4	0,17-0,22	1,30-1,60	0,35-0,55	0,040	0,035	66 (в основному сітчасті)	33
45	0,42-0,50	0,50-0,80	0,17-0,37	0,040	0,035	31,4	48,5

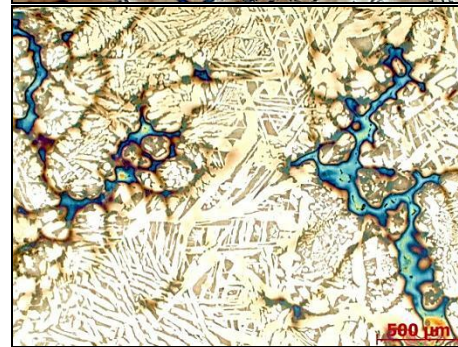
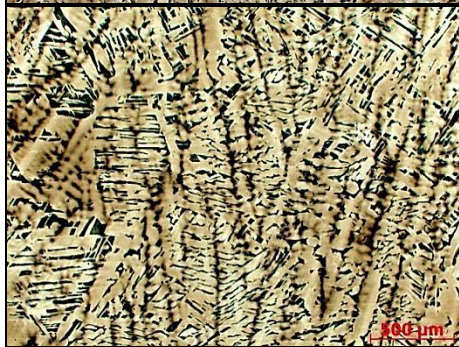
Така тенденція формування структури по перерізу безперервнолитих заготовок з вуглецевих сталей постійна й визначається в першу чергу температурно-швидкісними

параметрами кристалізації й зовнішнім впливом, незалежно від хімічного складу сталі (марки сталі). Змінюються тільки розмірні параметри.

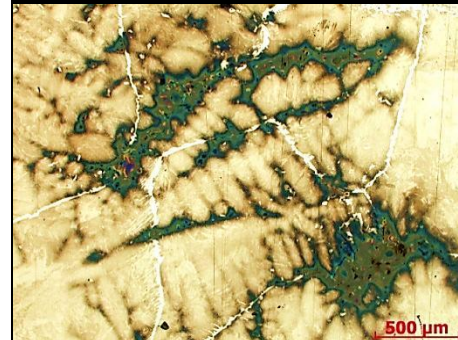
St37



20



45



Поверхня

Центр

Рисунок 1 - Мікроструктура металу по перерізу БЛЗ 335x400мм

У процесі виготовлення трубних заготовок елементи дендритної будови витягаються в напрямку прокатки. Характерні структури катаних трубних заготовок наведено на рис.2.

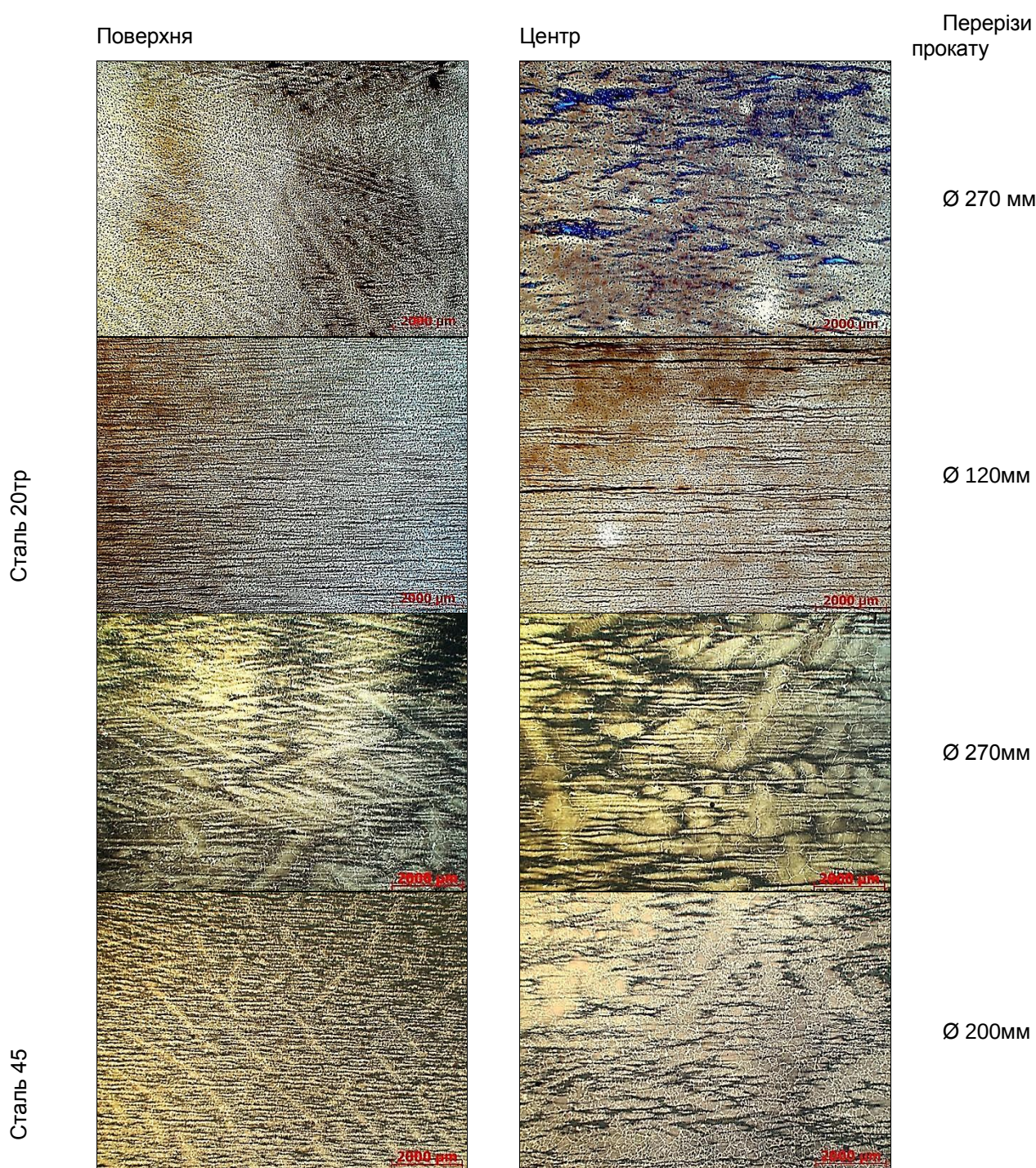


Рисунок 2 - Мікроструктура трубних заготовок, виготовлених із БЛЗ 335х400мм, сталь 20тр, поздовжній напрям

Однак ми бачимо, що сліди стовпчастих кристалів, а, отже, і наявні дефекти, незначно міняють свій напрям при малих ступенях обтіснення.

Відомо [3], що однією з характеристик проробки структури при деформації, є показник зміни щільності елементів дендритної структури.

При цьому необхідно пам'ятати, що найбільшою складністю є визначення проробки поверхневих шарів, оскільки необхідно враховувати малу товщину поверхневого шару, і те, що ця зона перетерплює найбільше ущільнення [4, 5]. У силу особливостей відбору проб для оцінки плинності металу, поверхневий зразок прокату виявляє собою комбінацію зміни

структури не тільки поверхневого шару вихідної безперервнолітої заготовки, але й найближчих підповерхневих шарів.

Тому при оцінці зміни плинності металу необхідно враховувати не тільки ущільнення структури, але й вихідну спрямованість структури, зміну геометричних параметрів дендритної структури, місце відбору зразків щодо зон різної кристалізації безперервного злитка, що міняються залежно від умов кристалізації.

У більшості випадків усі дефекти сталеплавильного переділу, зокрема тріщини, пов'язані з ліквідаційною неоднорідністю первинної дендритної структури безперервнолітої заготовки [6]. Тому при оцінці здатності до викочування дефектів при деформації, необхідно враховувати не тільки характеристики вихідної структури безперервнолітої заготовки (а саме кут нахилу дендритних галузей щодо поверхні, їх довжину), але й характер зміни параметрів дендритної структури у вже готовій трубній заготовці.

Досить часто довжина дефектів углиб безперервнолітої заготовки залежить від

параметрів первинної структури. Так при наявності тонкого коркового шару, і великої довжини зони стовпчастих кристалів заварювання дефектів при наступній гарячій деформації проходить досить важко, оскільки як у поперечному, так і поздовжньому напрямку відносно центральної осі безперервнолітої заготовки стовпчасти кристали розташовані перпендикулярно поверхні. Тому й дефекти сталеплавильного походження мають більшу довжину, оскільки поширення дефекту вглиб заготовки значно полегшується.

У зв'язку із цим, при виробництві прокату великих перерізів з безперервнолітої заготовки, підвищуються вимоги до якості поверхні вихідного металу, оскільки навіть у поздовжньому напрямку ступінь лінійної орієнтації елементів дендритної структури (тобто ступінь паралельності ребер первинних кристалітів між собою та поздовжньої осі заготовки – [7]) досить низька, незважаючи на видиме ущільнення структури (мал. 3).

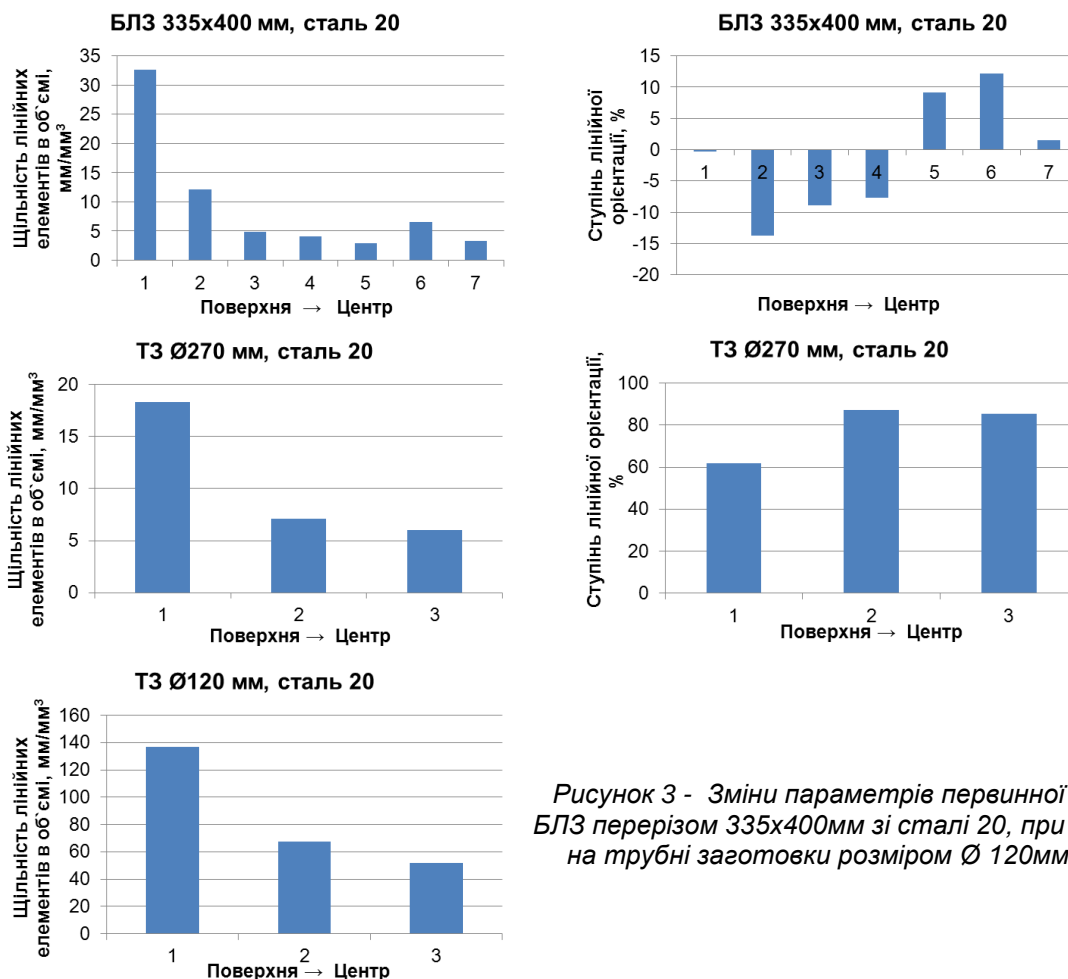


Рисунок 3 - Зміни параметрів первинної структури БЛЗ перерізом 335x400мм зі сталі 20, при деформації її на трубні заготовки розміром Ø 120мм і Ø 270мм

І, навпаки, при деформації безперервнолітих заготовок цього ж розміру на трубні заготовки значно меншого перерізу, система елементів дендритної структури в поздовжньому напрямку

стає строго паралельною осі (тобто ступінь лінійної орієнтації $\approx 100\%$), у зв'язку із чим збільшується здатність дефектів до викочування

й зменшується глибина залягання дефектів у готовому виробі.

Статистично встановлено¹ що із усіх включених у базу даних параметрів, на частку зачищення трубної заготовки істотний вплив має тільки діаметр прокату. Отримані результати представлені у двох діапазонах значень діаметрів прокату, які відрізняються часткою зачищеного металу – 120-220мм і 230-330мм (табл. 2).

Таблиця 2 - Зачищення прокату по групах значень діаметра трубної заготовки

Діаметр, мм	Частка зачищення прокату по марках сталі, %		
	20	45	09Г2С
120-220	24,7	30,7	48,5
230-330	47,3	48,3	90,4

Ці дані підтверджують проведені металографічні дослідження залежності характеру слідів дендритної структури від діаметра прокату (див. рис. 2).

Показано, що спрямована стовпчаста кристалізація вихідних безперервнолитих заготовок сприяє утворенню поверхневих дефектів трубних заготовок. Тому можна припустити, що зниження забруднення трубної сталі й використання динамічних способів здрібнювання структури безперервнолитих заготовок, що тягне за собою усунення (або зменшення зони) стовпчастих кристалів вихідної безперервнолитої заготовки, дозволить не тільки знизити кількість поверхневих дефектів металопродукту, але й застосовувати менший ступінь обтиснень при його виробництві.

Висновок. Металографічні дослідження показали залежність зниження обсягу зачищення трубної заготовки при зменшенні її перерізу (збільшення ступеню проробки). Встановлено, що обсяг зачищення поверхні трубної заготовки значною мірою залежить від причин, пов'язаних із природою кристалізації, напружено-деформованого стану і плинності металу при прокатці.

Бібліографічний список

1. Левченко Г. В., Дьоміна К. Г., Тимофієв Г. В. Вплив вмісту вуглецю на особливості механізму перитектичної кристалізації та характеристики дендритної структури безперервнолитих заготовок зі сталі 09Г2С // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – №1. – С. 15-22.;
2. Мосьпан В. В., Моцный В. В., Гордиенко О. А. и др. Анализ шлакообразующих смесей, применяемых для непрерывной розливки стали в условиях ПАО «ДМКД» // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2014. – № 3. – С. 42-46.;
3. Левченко Г.В., Дёмина Е.Г., Воробей С.А. и др. Оценка деформированного состояния металла по изменению параметров дендритной структуры // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – № 5. – С. 71-75.;
4. Егоров В. Д., Тимофеев В. В., Зудов Е. Г. и др. Выкатываемость дефектов при прокатке крупносортовой стали // Сталь. – 1995. – № 1. – С. 32-34.;
5. Генкин В. Я., Есаулов А.Т., Староселецкий М. И. и др. Непрерывнолитые круглые заготовки – Москва: Металлургия. – 1984. – 143 с.;
6. Борщов С. М., Луценко В. А., Голубенко Т. Н. и др. Снижение трещинообразования в низкоуглеродистом конструкционном сортоном прокате из непрерывнолитой заготовки // Литьё и металлургия. – 2012. – № 2(65). – С. 66-70.;
7. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия. – 1976. – 271 с.

Стаття надійшла 23 грудня 2015 року.

¹ Аналіз виконав Воробей С. О., д.т.н., с.н.с., зав. відділу ІЧМ НАН України

Т.М. Кадильникова, В.О.Кулик, І.Л.Шинковська, І.П.Заєць, Ю.О.Діннік*

Системи керування моніторинговими інноваційними проектами в сучасних умовах

Розглянуті керуючі й керована підсистеми, так само як і підсистема забезпечення, наукова підсистема, мікросередовище фірми, є складовими головної системи - організації, що характеризується єдністю різноманітних форм, аспектів діяльності, організаційних структур, має філософію й місію.

Рассмотрены управляющие и управляемая подсистемы, так же как и подсистемы обеспечения, научная подсистема, микросреда фирмы, которые являются составными главной системы - организации, характеризующейся единством разнообразных форм, аспектов деятельности, организационных структур, имеющей философию и миссию.

Considered manage and control subsystem, as well as providing subsystem, science subsystem, the microenvironment of the company are the main components of the system - an organization characterized by unity of diverse forms, aspects of activities, organizational structures, has the philosophy and the mission.

Вступ. Фінансово-економічна криза сучасності вносить корективи в економічне й наукове життя країни, що виражається в нестабільності у науковому забезпеченні промислового розвитку з тенденцією до зменшення кількості робіт зі створення нових видів виробів, технологій і матеріалів. На низькому рівні залишається інноваційна активність промислових підприємств, майже не розвивається ринок інноваційної продукції. Щоб стати істотним фактором конкурентоспроможності й економічного росту, науково-інноваційна діяльність повинна бути спрямована у бік створення принципово нових видів продукції й технологій, тому що саме вони мають високий потенціал ринкового проникнення, забезпечують додатковий прибуток і сприяють становленню нового технологічного вектора суспільного розвитку.

Основні фактори, що викликають необхідність здійснення інноваційних процесів, - науково-технічний прогрес, створення нових, більше ефективних технологій, розвиток інфраструктури, у тому числі інформаційної, нових методів керування й організації виробництва й праці.

Необхідність планування інновацій і посилення їхньої ролі в забезпеченні конкурентоспроможності організацій у сучасних умовах пов'язані з розширенням масштабів і ускладненням інноваційних проектів; багатоваріантністю й імовірнісним характером інноваційних процесів; розвитком спеціалізації й розширенням кооперації в інноваційній сфері; розширенням господарської самостійності й підвищенням економічної відповідальності організацій за результати інноваційної діяльності [1].

Матеріали й методика досліджень.

Структура й методи планування інновацій повинні враховувати такі специфічні риси цієї сфери діяльності, як імовірнісний характер змісту й результатів інновацій, масштабність, тривалість і перспективність наслідків реалізації, тривалий цикл робіт і їхня висока складність, велика кількість учасників. Все це, в остаточному підсумку, визначає необхідність формування в організаціях цілісних систем планування, що поєднують види планів по цілям, предмету, рівням, змісту й періодам у єдиний комплекс. Реалізація планових завдань вимагає організації наступних дій [2]:

- деталізація цілей інноваційного процесу й доведення їх до окремих структурних ланок і виконавців;
- установа складу реалізованих проектів;
- розподіл завдань по учасниках інноваційних проектів;
- визначення складу необхідних ресурсів, узгодження черговості й строків реалізації окремих робіт і створення умов для виконання завдань, установлених на кожний період часу.

Методи контролю стану проектів, що застосовуються в цей час, не дають можливості реально оцінювати їхній поточний стан, а тим більше із задовільною вірогідністю виконувати прогноз поведінки як технічної системи в майбутньому.

Умовою оптимального й раціонального використання інновацій є розробка загальної стратегії керування їхнім станом на основі створення моніторингових проектів. Даний підхід забезпечує широке охоплення всіх видів і методів керування проектами, детально висвітлює окремі проблеми, пов'язані з докладним аналізом їхнього подальшого просування, модернізацією

*Кадильникова Тетяна Михайлівна, зав. каф. Національної металургійної академії України, д.т.н., професор, Кулик Володимир Олександрович, аспірант Національної металургійної академії України, Шинковська Ірина Леонідівна, ст.викл. Національної металургійної академії України, Заєць Ірина Петрівна, асистент Національної металургійної академії України.
Рецензент, Григоренко Володимир Устинович, професор Національної металургійної академії України, д.т.н.

всього виробництва.

Реалізація системи керування моніторинговими інноваційними проектами (СКМІП) можлива при дотриманні наступних принципів [3].

1. *Принцип єдності цілей* — уніфікація понятійного базису, науково-методичних і практичних розробок у рамках єдиної цільової програми.

Дотримання даного принципу викликane тим, що в різних наукових школах України по керуванню й інноваціям деякі терміни й поняття мають різне змістовне значення, що утрудняє обмін інформацією і її оперативне використання.

Із цього треба:

- СКМІП повинна створюватися на єдиній понятійній базі й сучасних досягненнях інформаційно-аналітичних комп'ютерних систем, як найбільш відповідній цільовій програмі оцінки стану, контролю зміни параметрів і визначення матеріальних витрат, пов'язаних з подальшим просуванням інновацій;
- методологія інших розділів керування й менеджменту, одержувана в ході різних досліджень (експериментальних і теоретичних), використовується як підлеглі елементи;
- метою моніторингу є виконання на новому рівні окремих завдань, традиційно розв'язуваних при керуванні технічними об'єктами: діагностика, спостереження, прогноз і надійність при експлуатаційних режимах.

2. *Принцип ієрархичності* — рішення приватних питань вивчення поведінки окремих інновацій, що входять в ієрархію загальної системи моніторингу й відповідним чином координуються. На основі цього можливо організувати нову структуру досліджень, елементи якої розрізняються за рівнем і видами одержуваної інформації. При цьому здійснюється логічно об'єднане виявлення видів окремих досліджень, що максимально відбивають специфіку досліджуваних конструктивних елементів. Рівень подачі інформації варто розглядати як критерій, за яким диференціюються й ранжуються операції.

3. *Принцип комплексності* — узагальнення науково-методичних розробок і практичної реалізації керуючих впливів, їхнє вдосконалення. Цей принцип є необхідною умовою, що забезпечує ефективне функціонування всієї програми моніторингових проектів у керуванні інноваціями. Дотримання вимог комплексності об'єднує практичну реалізацію керуючих впливів на сучасному етапі, а також оперативну реакцію на зміни стійкого стану.

4. *Принцип альтернативності* — єдина концепція моніторингових проектів здійснюється з

обліком декількох шляхів (проектів) розвитку керуючих впливів. Прямування даному принципу є немаловажним, виходячи з наступних положень:

- реалізація основного проекту керуючих рішень не завжди дозволяє враховувати різкі зміни при просуванні інновацій і цінових змін основних фондів і робіт у даній галузі, тобто залежить від якості й детальності прогнозних розробок;

- будь-який керуючий вплив повинне забезпечувати можливість гнучкого варіювання методами керування;

- здійснення заходів щодо обраного проекту проводиться паралельно з деталізацією й уточненням альтернативного проекту на кожному етапі робіт (оперативне перемикання на більше ефективний і раціональний керуючий вплив у такому випадку не буде викликати корінних і слабо прогнозованих наслідків).

5. *Принцип системності* — інновації і їхня система керування моніторинговими проектами розглядаються як системи двох різних класів, взаємодіючих згідно з дією економічних складових проекту.

Принцип системності, по-перше, визначає підхід до проблеми моніторингу в цілому й, по-друге, будучи провідним принципом моніторингу, дозволяє систематизувати й об'єднати весь спектр взаємодій інновацій і виробництва.

Теорія й аналіз отриманих результатів. Реалізація системного аналізу в СКМІП зводиться до виділення систем у рамках поставленої проблеми, тобто побудові їхніх ієрархій. Всі ці операції повинні відповідати завданням досліджень і враховувати характер і інтенсивність зовнішніх впливів, їхня мінливість у часі й просторі. Складність виділених підсистем визначається специфічністю будови й конструктивних особливостей конкретного виробництва й керуючими впливами.

Елементи системи взаємодіють між собою й з навколишнім середовищем, характеризуються матеріальним, енергетичним і інформаційним зв'язком. Просторово-тимчасові сукупності взаємодіючих елементів, що володіють певною цілісністю й цілеспрямованістю, виділяються у функціональні підсистеми, що дозволяє розкрити ієрархію структури й розглядати систему на різних рівнях її деталізації.

Системи визначаються числом рівнів ієрархії, обсягом інформації, а також складністю її структури, числом елементів і зв'язків, мають алгоритм функціонування, спрямований на досягнення поставленої мети [4].

Формалізація системи здійснюється за допомогою моделі, що відбиває зв'язок між вхідними керуючими й збуджувальними змінними й вихідними параметрами системи.

Висновки. Розглянуті керуючі й керована підсистеми, так само як і підсистема

забезпечення, наукова підсистема, мікросередовище фірми, є складовими головної системи - організації, що характеризується єдністю різноманітних форм, аспектів діяльності, організаційних структур, має філософію й місію. Для виявлення оптимальних умов функціонування організації необхідне узагальнення показників і властивостей більших, складних систем, складових підсистеми, типових процесів і елементів всіх рівнів. Узагальнюючі принципи побудови інноваційної діяльності організації як відкритої системи забезпечують її діяльність, при якій вирівнюється стан виходу

системи по заданій нормі, а, отже, головне завдання зводиться до встановлення заданого стану функціонування системи, передбаченого плануванням як керуванням, що попереджає.

Ціль керування - ліквідація внутрішніх і зовнішніх збуджувачів без зміни вихідних параметрів системи й коректування вхідних і вихідних параметрів відповідно до змін зовнішнього середовища.

Складність керування залежить від змін у системі і її оточенні, які мають певні закономірності або носять випадковий характер.

Бібліографічний список

1. Громкова М.Т. Организационное поведение.—М.: ЮНИТИ, 1999.— 142 с.
2. Балабанов И.Т. Инновационный менеджмент. – СПб.: Питер, 2001. – 304с.
- Кадильникова Т.М. Методология системного проектирования мониторинга сложных объектов/ Кадильникова Т.М.//. Будівельні конструкції.-2004.-№60.- С.334-342.
4. Менеджмент инвестиции и инноваций в малом бизнесе: Учеб. пособие / В.М. Аньшин, С.А. Филин. – М., 2003. – 360с.

Стаття надійшла 22 грудня 2014 року

УДК 669.053.2-614.715

Я.В.Мяновская, Б.Ю. Зосимов, В.С.Дрожжина, Н.А.Колбин*

Использование биотестирования для оценки токсичности пыли электрофильтров дуговых электропечей

Лимитирующим показателем вредности для отходов металлургического производства является фитотоксический, как выявивший наибольшую степень опасности (п. 5.6.7 СП 2.1.7.1386-03).

Лімітуючим показником шкідливості для відходів металургійного виробництва є фітотоксичний, як виявивший найбільший ступінь небезпеки (п. 5.6.7 СП 2.1.7.1386-03).

Limiting indication of hazard waste of metallurgical production is foetotoxic how to identify the greatest degree of hazard (Sec. 5.6.7 SP 2.1.7.1386-03).

Вступление. Для оценки токсичности веществ с дальнейшей экстраполяцией полученных результатов на человека в научных исследованиях используются биологические модели. Широкое применение биотестирования для гигиенической экспресс-диагностики мотивируется несколькими причинами, а именно: этическими нормами, которые требуют сокращения количества исследований на теплокровных животных, их высокой чувствительностью, универсальностью, интегральностью, простотой и дешевизной исследований, необходимостью перехода от методов "in vivo" к методам "in vitro" [1, 2]. Кроме того, часто обращается внимание на ограниченные возможности и недостатки санитарно-химического контроля, отсутствие методов анализа и средств измерения многих вредных факторов, которое повышает актуальность применения и усовершенствование биотестов для оценки загрязнения объектов окружающей среды [3]. Научный оптимизм первых лет использования биотестов для гигиенических исследований внушил надежду на возможность разработки на основе биотестирования ПДК вредных веществ, и даже на полную замену всех гигиенических нормативов единым методом контроля - биотестированием [4]. Продолжаются попытки адаптировать метод биотестирования и непосредственно для определения класса опасности твердых и жидких отходов [5] и почв, занятых отходами промышленного производства [6]. В Европе такие исследования ведутся в рамках Классификатора отходов (Директива управления опасных отходов 91/689/ЕЭС) для изучения экотоксических свойств отходов на растениях, простейших и люминесцентных бактериях [7]. При применении методики биотестирования для определения класса опасности промышленных отходов для объектов окружающей среды следует учитывать всю систему показателей опасности, определяя интегральный показатель, который зависит от

состава, структуры отходов, их токсикологических характеристик, эколого-гигиенической ситуации и т.п., поскольку в противном случае можно сделать ошибочные выводы. Так, при биотестировании промышленных отходов металлургического производства и почвы населенных пунктов на 4 видах тест-объектов (эритроциты и лейкоциты крови, ткани лабораторных животных, микроорганизмы), установлено, что между классом опасности, определенным по традиционной методике и степенью токсичности для тест-объектов нет достоверных средних по силе и сильным связей [8]. Степень опасности промышленных отходов, установленная с применением традиционных расчетных методов, довольно часто не отвечает данным, полученным при проведении токсикологических исследований. Так, при комплексной оценке отходов угольной ТЭЦ - золошлаков, которые традиционно относятся к 4 классу токсичности, установлено, что главную опасность в них представляют оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а по токсикологическим характеристикам их следует относить к 3 классу (умеренно опасные отходы) [9].

Изложение материала исследований. Для адекватной оценки токсичности и опасности промышленных отходов в настоящее время не существует единого универсального метода. В этой связи в современных гигиенических исследованиях эта проблема решается комплексным подходом с применением батареи тестов, включающих оценку химического состава отходов и физико-химических свойств отдельных компонентов (летучесть, растворимость, подвижность), изучение влияния отходов на биологическую активность почвы, их токсикологических характеристик по отношению к теплокровным животным, гидробионтам, растениям и т.п. Экспериментальные исследования промышленных отходов электрошлакового завода с целью

*Мяновская Яна Валерьевна, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,
Зосимов Борис Юрьевич, ассистент Национальной металлургической академии Украины,
Дрожжина Валентина Степановна, зав. лаб. Национальной металлургической академии Украины,
Колбин Николай Алексеевич, доцент Национальной металлургической академии Украины, к.т.н.,
Рецензент, Трегубенко Геннадий Николаевич, профессор Национальной металлургической академии Украины, д.т.н.

определения их класса опасности в соответствии с нормативным документом СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления» проводились по сокращенной схеме, которая является обязательной во всех экспериментальных исследованиях подобного рода. Кроме этого, только на основании результатов экспериментального метода может быть согласовано отнесение отхода к 4 классу опасности (мало опасные). Результаты, полученные по сокращенной схеме, позволяют в относительно короткий срок оценить токсичность отхода, выявить лимитирующие пути его воздействия на среду и человека, определить направление дальнейших исследований [10].

Использованный в проведенных исследованиях экспериментальный метод позволяет определить класс опасности отхода как единого целого с учетом комбинированного, комплексного действия его компонентов и продуктов их трансформации на здоровье человека и среду его обитания. Для экспериментальной оценки опасности заводских отходов были выполнены:

- оценка водно-миграционной опасности компонентов отхода [11];
- оценка влияния отхода на биологическую активность почвы (методом измерения окислительно-восстановительного потенциала) [12];
- оценка токсичности отхода методами биотестирования на гидробионтах [13] и в фитотесте [14];
- оценка острой токсичности экстракта отхода при пероральном введении белым крысам [15, 16, 17].

Ввиду отсутствия в отходах летучих компонентов оценка отходов по воздушно-миграционной опасности не проводилась. Оценка водно-миграционной опасности компонентов отхода выполнена на основании изучения растворимости его отдельных компонентов в дистиллированной воде и буферном растворе. Расчет величины ориентировочного водно-миграционного показателя проводился по результатам химического анализа буферного экстракта отхода (ОВМП_б) и водного экстракта (ОВМП_в) по формулам (3) и (4)

$$\text{ОВМП}_b = \sum \frac{C_i^b}{\text{ПДК}_i^b} \quad (1)$$

$$\text{ОВМП}_v = \sum \frac{C_i^v}{\text{ПДК}_i^v} \quad (2)$$

где C_i^b и C_i^v - фактические концентрации i -того компонента в буферном и водном экстрактах, соответственно, мг/л; ПДК_i^b - предельно допустимая концентрация содержания данного компонента в воде водоемов, мг/л; Σ - сумма.

Оценку влияния отхода на биологическую активность почвы выполняли путем измерения ее

окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) до и после обработки экстрактом, полученным из отходов. В качестве почвенной модели использовали чернозем малогумусный среднесмытый на лессе. Для измерения ОВП применяли стандартный pH-метр с комбинированными электродами для pH-метрии и для измерения ОВП.

ОВП рассчитывали по формуле:

$$\text{ОВП} = \text{ЭДС} + E_{\text{вспом.}}, \quad \text{где} \quad (3)$$

ЭДС – показание стрелки прибора, мВ;

$E_{\text{вспом.}}$ – исходный потенциал вспомогательного электрода, мВ.

Для оценки токсичности отходов использовали метод биотестирования на тест-организмах.

Токсичность экстракта отходов для гидробионтов изучали на однопородных рыбах вида гуппи (*Poecilia reticulata* Peters). В эксперимент брали рыб в возрасте 1-2 недель. Пригодность гуппи к тестированию определяли по их диапазону реакции на раствор калия хромовокислого ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), который должен находиться в диапазоне 106-175 мг/дм³ и вызывать гибель 50 % особей. Тестирование проводили со свежеприготовленным экстрактом отходов. Температура в помещении поддерживалась на уровне 25 °С, температура воды – 23 °С. Достаточную концентрацию растворенного кислорода в воде на уровне 8-10 мг/дм³ поддерживали ее периодическим продуванием воздухом при помощи аквариумного микрокомпрессора. Готовили три параллельные серии опытов по 10 экземпляров гуппи в каждой емкости с объемом 2,0 дм³ для разведения экстракта 1 : 50 и 1 : 500. Контролем служили группы из 10 рыб, помещенные в водопроводную отстоянную воду. На протяжении эксперимента рыб не кормили. Результаты учитывали через 96 часов. Расчет среднеарифметического количества погибших в опыте относительно контроля рыб рассчитывали по формуле:

$$A = (X_k - X_o / X_k) \cdot 100\%, \quad (4)$$

где A – количество погибших рыб в опыте относительно контроля;

X_k – среднеарифметическое количество живых рыб в контроле, экземпляры;

X_o – среднеарифметическое количество живых рыб в опыте, экземпляры.

Для определения фитотоксичности экстракта отходов использовали семена пшеницы сорта «Фуражная». Для проращивания семян использовали метод песчаных культур. С этой целью к структурному скелету модельного почвенного эталона (МПЭ) добавляли питательную смесь Прянишникова (г/кг): NH NO - 0,24; CaHPO - 0,172; MgSO - 0,6; $\text{CaO} \times 2\text{H O}$ - 0,344; KCl - 0,16; FeCl - 0,025. В качестве структурного скелета МПЭ брали среднезернистый карьерный песок, просеянный

через сито с диаметром отверстий 2мм, промытый от включений, органических и минеральных соединений и доведенный до воздушно-сухого состояния. Принцип теста на прорастание основан на наличии зависимости между концентрацией вещества в почве и степенью воздействия на биотест. Опыт закладывали в чашках Петри, заполненных 50 г песка, доведенного до полной влагоемкости. Перед посевом в каждую чашку, заполненную почвой, вносили исследуемый экстракт, разведенный дистиллированной водой 1 : 5, после чего засеивали по 30 семян в каждую чашку. Засеянные чашки термостатировали при $t^{\circ} +23^{\circ}\text{C}$ в течение 7 суток. Результаты опыта учитывали на 3 и 7 сутки. Показателями воздействия считали всхожесть семян в процентах по отношению к контролю и длину корней проростков, в процентах торможения их развития относительно контроля. Действующей считалось разведение, вызывавшее торможение развития корней проростков не менее 20% относительно контроля. Для оценки достоверности расхождений между выборками, учитывая их относительно небольшую величину, был избран непараметрический метод: В-критерий Мана-Уитни (ru), а также достоверность расхождений между опытными и "контрольными" образцами с помощью критерия Стьюдента (pt). Оценка достоверности расхождений средней длины корней пшеницы между "контрольными" и опытными образцами осуществлялась параллельно этими двумя методами. Оценка острой токсичности экстракта проведена в

эксперименте на белых крысах путем определения LD50 при однократном введении экстракта отходов. Экстракт был получен при смешивании цельных отходов с бидистиллированной водой в соотношении 1:1, перемешивании, настаивании и встряхивании в течение 24 часов с последующим фильтрованием суспензии через фильтр «синяя лента». Исследование токсичности водных экстрактов отходов проводилось на белых крысах – самцах линии «Вистар» в возрасте 2,5-3,0 месяца массой 150-250 г. Водные экстракты отходов вводились через градуированный зонд в желудок однократно в дозах 1000, 2000, 3000, 5000, и 10 000 мг/кг. Животным контрольной группы в желудок вводился эквивалентный объем дистиллированной воды. После введения экстрактов животные находились под наблюдением 3 недели. Учитывались общее поведение животных, окраска слизистых, мышечный тонус, частота и характер дыхания, реакция на экстероцептивные раздражения. Расчет доз ЛД₁₆, ЛД₅₀ и ЛД₈ осуществляли по методу Литчфилда и Уилкоксона. Результаты экспериментов оценивались с применением критерия Стьюдента.

Оценка опасности компонентов отхода по токсическому действию на гидробионтов – рыб вида *Poecilia reticulata* Peters. Результаты биотестирования водных вытяжек из отходов на рыбах отражены в табл.1, табл.2.

Таблица 1 - Определение острой летальной токсичности водных вытяжек пыли электрофильтров (усредненная поверхностная проба)

Емкость	Кратность разбавления экстракта	Параллельные измерения	Концентрация растворенного O ₂ , мг/л	Кол. живых рыб, экзempl.	Средне-арифм. кол. живых рыб, экзempl.	Кол.погибш рыб.относительно.контроля,%
Контроль	без экстракта	1 2 3	8 8 7	8 10 10	9,3	-
1	1 : 50	1 2 3	9 8 9	7 7 8	7,3	21,5
2	1 : 500	1 2 3	8 8 8	9 9 8	8,7	6,4
3	1 : 1000	1 2 3	7 6 7	9 9 10	9,3	0 %
4	1 : 10000	1 2 3	7 7 8	10 9 10	9,7	0 %

Таблица 2 - Определение острой летальной токсичности водных вытяжек пыли электрофильтров (усредненная поверхностная проба)

Емкость	Кратность разбавления экстракта	Параллельные измерения	Концентрация растворенного кислорода, мг/л	Количество живых рыб, экземпляры	Средне-арифметическое количество живых рыб, экземпляры	Количество погибших рыб относительно контроля, %
Контроль	без экстракта	1 2 3	8 8 7	9 10 10	9,7	-
1	1 : 50	1 2 3	9 8 9	9 9 8	8,7	10,3
2	1 : 500	1 2 3	8 8 8	9 9 10	9,3	4,1
3	1 : 1000	1 2 3	7 6 7	10 9 10	9,7	0 %
4	1 : 10000	1 2 3	7 7 8	10 10 9	9,7	0 %

Исходя из результатов биотестирования водных вытяжек из отходов на рыбах *Poecilia reticulata* Peters порог острой токсичности вытяжки по показателю среднеэффективного разведения находится в диапазоне $>10 \cdot 10^2$, что соответствует характеристикам малоопасных отходов (IV класс опасности).

Вывод. На основании комплексной экспериментальной оценки степени опасности отходов металлургического производства электросталеплавильного завода – пыли электрофильтров, выполненной в соответствии с требованиями санитарных правил «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления» СП 2.1.7.1386-03 по сокращенной схеме, установлены следующие классы опасности:

- по водно-миграционной опасности – IV класс («малоопасные отходы»);

- по влиянию отходов на биологическую активность почвы (изменение окислительно-восстановительного потенциала) – IV класс («малоопасные отходы»);

- по токсичности отхода для гидробионтов (биотестирование на гидробионтах – рыбах гуппи) – IV класс («малоопасные отходы»);

- по токсичности отхода для растений в фитотесте – III класс («умеренно опасные отходы»);

- по острой токсичности отходов при пероральном введении белым крысам – IV класс («малоопасные отходы»).

Лимитирующим показателем вредности для данного вида отходов является фитотоксический, как выявивший наибольшую степень опасности отхода (п. 5.6.7 СП 2.1.7.1386-03).

Библиографический список

1. Юркова И.Н. Экспресс-метод биотестирования токсичности водных сред // Проблемы природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів. Мат-ли III міжнарод. наук.-практич. конфер., Ч. II; Дніпропетровськ, Україна, 03-08 жовтня 2005 р. / Редкол.: А.Г. Шапар (голов. Ред.) та ін. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 252-254
2. Bakand S., Winder C., Khalil C., Hayes A. Toxicity assessment of industrial chemicals and airborne contaminants: transition from in vivo to in vitro test methods: a review // Inhal. Toxicol. – 2005. - № 17 (13). – P. 775-787.
3. Методические рекомендации по применению биотестирования для оценки качества воды в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. МР № ЦОС ПВ Р 005-95. – М., 1995.
4. Филенко О.Ф. // Водные ресурсы. – 1995. - № 3. – С. 63-64.
5. Горбань Н. С. Экологическая оценка опасности и токсичности отходов / Материалы 1-ой международной конференции "Сотрудничество для решения проблемы отходов", 5-6 февраля 2004 г. Харьков. – С.191-193.

6. Ашихмина Т.Я., Домрачева Л.И., Дабах Е.В., Кантор Г.Я., Огородникова С.Ю., Тимонюк В.М. Биоиндикация и биотестирование природных сред и объектов в организации экологического мониторинга на территории зоны защитных мероприятий объектов уничтожения химического оружия / Информационно-аналитический сборник " Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия", Выпуск 6. М.: Химическое разоружение.- 2004.
7. Pandard P., Devillers J., Charissou A.M., Poulsen V., Jourdain M.J., Ferard J.F., Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of waste // Science Total Environment. – 2006. - № 363 (1-3). – P. 114-125.
8. Михайлуц А. П., Разумов А. С., Зинчук С. Ф., Минаков Е. С. Оценка производственных отходов КМК по результатам биотестирования // ЭКО-бюллетень ИнЭКА № 6 (77), июнь 2002 г.
9. Куркатов С. В., Андреева С. Г. Токсико-гигиеническая оценка отходов производства ведущих промышленных отраслей Красноярского края // Гигиена и санитария. – 2004. - № 4. – С. 22-24
10. Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления. Санитарные правила СП 2.1.7.1386-03.
11. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
12. Лабораторно-практические занятия по почвоведению: Учебное пособие. / М. В. Новицкий, И. Н. Донских, Д. В. Чернова и др. - СПб.: Проспект Науки, 2009. - 320 с.
13. Методика визначення гострої летальної токсичності на рибах *Poecilia reticulata* Peters. КНД 211.1.4.057-97.
14. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. МР № 2609-82.
15. Принципы и методы токсикологической оценки химических веществ. Часть I. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. – ВОЗ, Женева, 1981. – 321 с.
16. Саноцкий И.В. Методы определения токсичности и опасности химических веществ. – М.: медицина, 1970. – 343 стр.
17. ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

Статья поступила 16 января 2015 года

УДК 669.046.558:669.782

*R. Ankudinov, L. Kamkina, Y. Mjanovska**

Procedure of theoretic research for phase equilibrium conditions in system silicon-oxygen-carbon (Si-O-C)

In following below work calculation results are given and phase equilibrium diagram was constructed for system silicon-oxygen-carbon. Data of partial pressure at dissociation of compound of the above systems into atoms were used.

Приведены результаты расчета и построена диаграмма фазовых равновесий системы кремний-кислород-углерод. Использованы данные о парциальных давлениях при диссоциации соединений рассматриваемой системы на атомы.

Наведено результати розрахунку і побудована діаграма фазових рівноваг системи кремній-кисень-вуглець. Використано дані про парціальні тиски при дисоціації сполук розглянутої системи на атоми.

Introduction. Nowadays the increased attention to silicon and its alloys production is caused by the use of high purity silicon as a source of solar energy. Annual growth of photoelectric converters production in developed countries made up 30 %. At the beginning solar cells for ground use have been mainly made of expensive monocrystal silicon and later they started to be made of cheaper silicon.

The peculiarity of silicon alloys industrial production is melting in electric furnaces with the use of rich raw materials comparatively free from impurities. With correct selection and preparation of raw materials the technological process of silicon and silicon based alloys melting turn out almost slag-free. Technically pure silicon is used for production of lots of non-ferrous alloys (silumin, silicon bronze, silicon alloying composition), for production of hydrogen, semiconductor silicon and others.

Results of theoretic and experimental research. Further development of silicon and silicon based alloys production can be achieved on the basis of physical-and-chemical mechanisms studying of carbon-and-thermal reduction of silica. Knowledge of thermodynamic characteristics of silicon-oxygen-carbon system, mechanisms of interaction occur in the furnace, peculiarities of kinetics of separate reactions within the above system can give the basis for improving of the technology for silicon and silicon based alloys production.

Materials available in literature about thermodynamics, kinetics and mechanism of carbon-and-thermal reduction of silica are very conflicting. Macro stages of the process are debatable not speaking about elementary stages. Lack of coordination of researchers' conclusions is connected with difficult character of interactions within silicon-oxygen-carbon system which are accompanied by a number of condensed and gaseous products formation and with the difficulty of high temperature experiments carrying out as well as with difference of research methods.

I.S. Kulikov [1] when developing theory of A.A. Baikov about thermal dissociation of chemical compounds with account of complete composition of gaseous phase indicated that usually dissociation parameters used to analyze metallurgical process in many case require not only quantitative but principal revision due to possibility of different types of dissociation: compensating and gaseous during which into process products only gaseous materials are coming. In the second case the oxygen concentration in equilibrium system can sharply- in several orders of magnitude increase usually calculated values for conditions of condensing dissociation. Condition required for formation of new condensed phase is determined by phase equilibrium rule, equality of chemical potentials of gaseous and condensed phases. It permits to get complete information about probable mechanism of reduction process.

According to the above in the basis of phase equilibrium calculation in system Si-O-C have been taken available in literature characteristics of elementary reactions of compound dissociation into molecules and atoms and information about the elasticity of saturated vapors of condensed phases. The formation of condensed silicon monoxide of system $\text{SiO}_{2(k)} - \text{Si}_{(g)}$ are closed to each other; that's why the reliability of determination of conversion conditions and $\text{SiO}_{2(k)} + \text{Si}_{(g)} = 2 \text{SiO}_{(g)}$ is not high. It is possible that in temperature range of carbon thermal silicon reduction, if it's not so far from the temperature of formation reaction of $\text{SiO}_{(g)}$, thermodynamic motive forces are not sufficient for overcoming of kinetic barrier for this conversion and it's not real to realize it within short terms of the whole process of reduction.

In three-component system Si – O – C based on rule of phases it's said that in equilibrium can coexist five phases maximum: four condensed (SiO_2 , Si, SiC and C) and gas phase. Guinary point is non variant. With coexistence of three condensed phases with gas phase the system is monovariant and this

*Ankudinov Ruslan, PhD, associate professor NMetAU

Kamkina Ludmila, dean of NMetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor

Mjanovska Yana PhD, associate professor NMetAU

Reviewer Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor

permits to determine equilibrium parameters: temperature and partial pressure of gas phase components. With preset value of $P_{\text{общ}}$ it's possible to have quarter points of coexistence with gas phase of the following three condensed phases:

- a) SiO_2 , SiC , C ;
- b) SiO_2 , SiC , Si ;
- c) SiO_2 , Si , C .

Design data were taken from reference book [2]. Data for intermediate temperature were received by the method of linear interpolation. Given below is the example of determination of equilibrium parameters of coexistence with gas phase of three condensed phases SiO_2 , SiC and C . The availability of condensed phases in system provides the pressure of saturated vapour $P_{\text{SiO}_2}^0$, P_{SiC}^0 , P_{C}^0 the values of which are known for different temperature. Besides, values of constants of compounds dissociation into atoms are known:

$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{CO}}}; \quad K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{CO}_2}};$$

$$K_{\text{SiO}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{SiO}}}; \quad K_{\text{SiO}_2} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}^2}{P_{\text{SiO}_2}^0};$$

$$K_{\text{SiC}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{C}}^0}{P_{\text{SiC}}^0}; \quad K_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}};$$

Those data are sufficient to determine the partial pressure of components of equilibrium gas phase and general pressure:

$$P_{\text{Si}} = \frac{K_{\text{SiC}} \cdot P_{\text{SiO}}^0}{P_{\text{C}}^0}; \quad P_{\text{O}}^2 = \frac{K_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{SiO}_2}^0}{P_{\text{Si}}^0};$$

$$P_{\text{SiO}} = \frac{P_{\text{Si}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{K_{\text{SiO}}};$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}}{K_{\text{CO}}}; \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{C}}^0 \cdot P_{\text{O}}^2}{K_{\text{CO}_2}};$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}}^2}{K_{\text{O}_2}};$$

$$P_{\text{общ}} = \sum P_1 \approx P_{\text{CO}} + P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}_2}$$

The pressure of the rest of components of gas phase is several orders of magnitude lower and could be ignored.

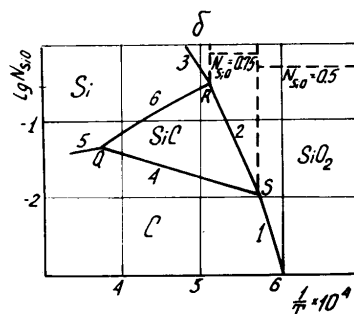
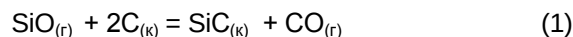


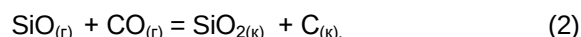
Figure 1 - Particular diagram of phase equilibrium in system Si-O-C with pressure 1 ATM

Results of calculations are used for line 4 construction, picture 1. Points arranged in line 4 simultaneously characterize coexistence conditions of condensed phases SiC and C with gas phase at optional pressure. Line 4 being geometric place of coexistence points of phases $\text{SiC}_{(k)}$, $\text{C}_{(k)}$ with gas phase at the same time corresponds to the equilibrium of reversible reaction:



Reaction goes without volume changing, that is why equilibrium constant can be expressed either in partial pressure or mole fractions of gases. However it is valid only within limits of action of ideal gases law, as a result all equilibrium calculations with participation of gases for area of high pressure permit to estimate equilibrium conditions only approximately.

If in system there isn't $\text{SiO}_{2(k)}$ (equilibrium of reaction 1 isolated from other reactions) the system will have one more degree of freedom thus becomes bi-variant. This case realizes only when at preset temperature general pressure is lower than value required for coexistence of three condensed phases $\text{SiO}_{2(k)}$, $\text{SiC}_{(k)}$, $\text{C}_{(k)}$ with gas phase. With higher general pressure (P_{general}) silica will be formed according to reaction:

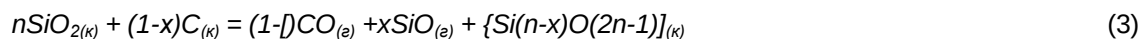


With pressure falling and gas phase enrichment by carbon oxide will in turn require condition $N_{\text{CO}} > N_{\text{SiO}}$. This condition should be satisfied if the source of gas formation in system is condensed phases.

Calculation of other equilibrium phase complexes of system Si-O-C required for construction of phase equilibrium diagrams (picture 1) has done by the same method.

Let us examine peculiarities of equilibrium which are characterized by isobar 1 in pict. 1. Gas phase of composition based on equilibrium lines 1 cannot be receive directly from charge $\text{SiO}_2\text{-C}$ with any proportions between oxide SiO_2 and carbon. As follows from balances of silicon and oxygen to get the above it's necessary to have in the initial system relation between the amount of oxygen and silicon atoms more

than $\frac{n_o}{n_{Si}} = 2$ and don't put oxygen additionally into system from outside for example in a form of CO. Formation of gas phase characterized by points in isobars 1 for which $\frac{n_o}{n_{Si}} \leq 2$, is possible only with occurrence of condensed silicon-oxygen phase having



However, the equation of primary interaction between silica and carbon should be defined more exactly for its matching with phases rule satisfying of which at equilibrium will match with condition diagram of system $SiO_2 - SiO$. With coexistence of two condensed phases SiO_2 and C with gas phase CO and SiO the system will be bivalent. So, the composition of gas is function of temperature and pressure. It provides for many isobars 1 in the diagram of system condition. Formally the calculation of equal-weight gas contents leads to dual values N_{CO} and N_{SiO} because of reversibility of product $N_{SiO}(1-N_{SiO})$ within limits from 0 to 1. For charge $SiO_2 - C$ in isolated system when values $n_o: n_{Si} = 2$, the value N_{SiO} can't be more than 0.5.

This limit gas content is shown in picture 2 by point Q laying in the field stability $Si_{(K)}$ and outside the limits of carbon stability. For stable conditions isobars 1 stopped in their cross points with line 4. Conditions diagram of system Si - O - C is interesting not because of itself but only as a basis for discussion about the ways of carbon-thermal reduction of silicon from SiO_2 . That's why, naturally, there is a question if equal-weight systems can be realized as the first stage of Si reduction from SiO_2 by carbon.

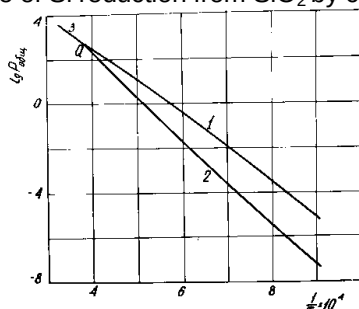
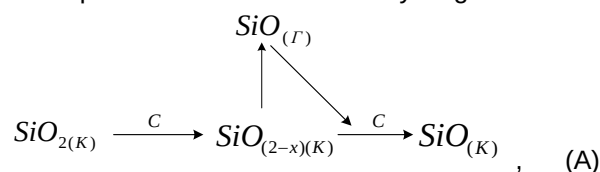


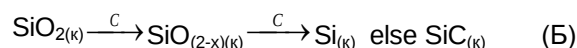
Figure 2 - The influence of temperature to equilibrium pressure of gas phase with coexistence of three condensed phases 1- SiO_2 , SiC, C; 2 - SiO_2 , SiC, Si; 3 - SiO_2 , Si, C

relation $\frac{n_o}{n_{Si}} \leq 2$, i.e. with conversion SiO_2 into SiO or into solution ($SiO_2 - SiO$). Formally it can be described by the equation of material balance of oxygen collective recoil process by grains (crystals) of silica:

From the above diagram of condition it follows that equilibrium 1 can be realized only with CO input from outside at preset pressure. Then gas phase will be enriched by monoxide of silicon up to reaching of equal-weight value of product $P_{CO} = P_{SiO}$. The whole run of process can be described by diagram:



where $SiO_{(r)}$ is product derivative from $SiO_{(2-x)(r)}$ different from diagram B coming from design diagrams of Si - O - C conditions:



Based on available information SiO_2 in hard condition can lose small quantities of oxygen and as a result activity of $SiO_2 - SiO$ and SiO_2 in solution practically doesn't differ from one. Then for constant of reaction equilibrium (3) we will get: $K_p = P_{CO}^{(1-x)} \cdot a_{SiO}$.

In this case multiplier considering relation between P_{SiO} and a_{SiO} comes into the value of equilibrium constant but principally can be opened in a view of P_{SiO} . Constant expression tells us about bivariantness of the system.

Conclusions.

The above interpretation of equilibrium of interaction of SiO_2 with carbon satisfies the peculiarities of isobar 1 stable areas with assumption of disorder of crystal lattice SiO_2 with small oxygen loss. There is information in literature about the above.

With the use of proposed approach to calculation of phase equilibrium can be calculated the conditions of condensed and gaseous phases coexistence in other systems used for metal and alloys production.

References

1. Kulikov I.S. Termicheskaya dissotsiatsiya soedineniy. M.: Metallurgiya. 1969. - 574 s.
2. Gurvich L.V. Termodinamicheskie svoystva individualnykh veshchestv. AN SSSR. M.- 1962.

Article has arrived on december 02, 2014

UDK 669.053.2:669.74

Ya. Mjanovska, Yu. Proidak, M. Karbovnichek, O. Rozenberg*

Construction of static model of carbon ferromanganese production process

In this article methods of static model construction for carbon ferromanganese production are presented. With the help of this model it's possible to get information about elements behavior under conditions of reduction smelting and to calculate values of ecologically harmful matters volatilization into gas phase including phosphorus. Values received in result of calculations are adequate with really observed ones in conditions of metallurgical process.

Представлена методика построения статической модели процесса получения углеродистого ферромарганца, позволяющая получить информацию о поведении элементов в условиях восстановительной плавки и рассчитать величины улета экологически вредных веществ в газовую фазу, в том числе фосфора. Полученные расчетные значения адекватны реально наблюдаемым в условиях металлургического производства.

Представлена методика будування статичної моделі процесу отримання вуглецевого ферромарганцю, яка дозволяє отримати інформацію про поведінку елементів в умовах відновлення плавки та розрахувати величину ульоту екологічно шкідливих речовин в газову фазу, в тому числі фосфору. Отримані розрахункові значення адекватні реально спостережним в умовах металургійного виробництва.

Introduction. Manganese is the main alloying element used in production of steel of different composition. Special significance manganese has taken as alloying element capable to increase essentially a number of maintenance characteristics of steel and alloys. For example, 15-25% manganese addition into high-alloy steel sharply improves strength at the same time decreasing weight and alloy consumption [1].

More than 90% of manganese produced in the world is used in steel production as deoxidizer and desulphurizer or as alloying element. In terms of output ferromanganese takes the first place [2]. Manganese content in steel of different grades varies due to properties required. Low-carbon steel contains 0,15% -0,8%Mn, stainless steel in general contains about 1% Mn.

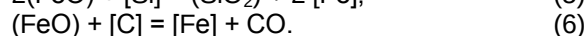
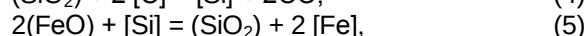
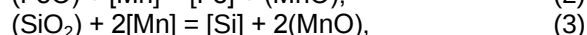
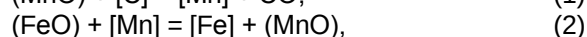
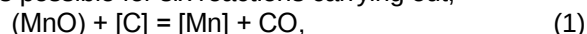
The most important condition of production efficiency is the maximum extraction of leading element into alloy. In particular, manganese reduction is the main aim during ferromanganese melting because alloy consists of almost 80 % of manganese. Other elements transition into alloy doesn't connect with any difficulties and, that is why, special requirements are made to the availability of harmful impurities in initial charge especially phosphorus. Reduction reactions of manganese taking place in electric furnace are quite difficult and they depend on many factors (character of boundary and its shape, speed of charge movement, temperature, concentration of reagents, type of raw materials, etc.). It's evident that to estimate and to consider the influence of the majority of these factors to the process run with the help of direct control actually is not possible.

Formulation of the problem. The process of high-carbon ferromanganese refers to continuous

stationary process which is in non-equilibrium state. Thermodynamic analysis of reduction process during manganese ferroalloys making by carbon-thermal method is based on the use of equilibrium constants and will have some errors comparing to actually observed characteristics of heat. Such approach doesn't give the answer to a question about the depth of process development and about optimum conditions of its realization. Its precise description and analysis should be carried out based on data about degree values of non-equilibrium reactions which determine distribution of elements between slag and metal. Because of difficulty of interactions character in ferroalloy furnace and non possibility to determine precisely the initial conditions for stationary non-equilibrium process which is continuous one for this alloy making, the reliable information about process run can be received on the basis of analysis of metal and slag composition in furnace bath.

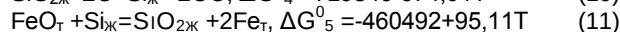
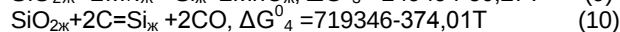
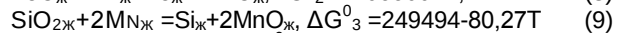
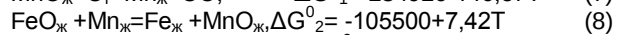
Results of theoretic and experimental research.

Interaction between metal and slag in ferroalloy furnace bath determines the development of a number of reactions forming metal of preset composition. During continuous carbon-thermal melting of manganese ferroalloys with constant temperature, certain standard metal composition corresponds to certain slag composition. In point of boundary metal – slag in system Mn - Fe - Si - O - C it is possible for six reactions carrying out;



*Mjanovska Yana PhD, associate professor NmetAU,
Proidak Yuriy, rector on scientific work, NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor,
Karbovnichek Miroslav, Vice-Rector AGH, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor,
Rozenberg Olesya, student NmetAU.
Reviewer, Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

The condition of system is determined by any of three reactions mentioned above, the other ones are derivatives. Values ΔG^0 for the above reactions were received by the way of algebraic summation of expression ΔG^0 for reactions and phase conversions:



For elements distribution between slag and metal and their volatilization into gas phase essential influence exercises not only by melting furnaces configuration but technological melting mode as well. The most controllable are technological factors – chemical composition of manganese raw materials used, relationship of main components in charge, physical-and-chemical properties of raw materials and melt, basicity.

As it was shown by analysis of data file during carbon ferromanganese melting by continuous process, the function $\exp \Delta G/RT$ in the first turn is connected with content of leading element in metal – Mn. The calculation of degree of reaction deviation from the equilibrium and statistic processing of data followed after it both indicated for strong functional dependence of degree value of reaction deviation from equilibrium with manganese content in ferromanganese $\exp(\Delta G/RT) = f(X_{\text{Mn}})$ ($r = 0,58 \dots 0,76$).

In order to determine actual coefficients of elements distribution between metal and slag in the bath of ferroalloy furnace among production data file deviations from reactions (1-3), (5) equilibrium have been analyzed. In result of calculations it was stated that the coefficient of manganese distribution was within limits of 0.2-0.7. The coefficient of silicon distribution is within more wide limits 5-20. Such value of relation of distribution coefficients for manganese and silicon can be connected with strong dependence of MnO и SiO_2 coefficients activity in slag on the value of slag basicity. As it's well known, for different types of melting of carbon ferromanganese this value varies within quite wide limits. The value of iron distribution coefficient is within limits 0.03-0.06. Expressions received of actual coefficients of elements distribution considering non-equilibrium of corresponding reaction have been used for formulation of static process model.

When considering ore-thermal electric furnace as multi variant system results of reduction process are usually connected with output parameters which are controllable. If speak about the efficiency of manganese use it can be estimated for example either from element extraction into metal or by the

amount of manganese being lost with dump slag. In turn the above parameters are more or less connected with technological variables. As shown above, in all possible versions of calculation the number of unknown quantities is twice more than the number of equations. That is why it is necessary to preset two values.

According to technological peculiarities of the process and requirements to ferromanganese content in the first version of calculation manganese content in alloy and slag basicity were taken as such values. As a main diagram of calculation construction was taken generally accepted task formulation where the system describing process had inputs and outputs. For the above task unknown quantities at input are the consumption of manganese charge components, the consumption of iron charge components, flux, coke breeze and electricity.

Components of manganese charge are as follows: sinter of 1-st grade, sinter of 2-nd grade, manganese-ore concentrate and low-phosphorous slag. Components relation is selected by persons who define the process technology depending on components availability at the plant and on requirements to metal composition. Any combination of the above components can be chosen. Pellets and (or) iron chips are accepted as iron charge components. The selection of components is made based on their availability at plant. Consumption of technological materials (electrode casings, anode paste) and recycled materials (metal concentrate, slag wastes) preset based on the availability and accepted standards of their consumption.

Composition of all preset materials is considered as known. Unknown at outlet are as follows:

Mass and composition of metal (Si, Fe, C, P, S).

Mass and composition of slag (MnO , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , P_2O_5 , SiO_2 , S, etc.).

Mass and composition of gas including volatilization (vaporization) of elements (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , S, $\text{Mn}_{\text{г}}$, $\text{SiO}_{\text{г}}$, $\text{P}_{\text{г}}$, volatiles).

Besides, values which are not output ones but necessary for calculation are estimated. In first turn these are actual coefficients of elements distribution between slag and metal L_{Mn} , L_{Si} , L_{Fe} , L_{P} , L_{S} .

Conclusions.

The above methods of construction of static process model for production of carbon ferromanganese permit to get information about elements behavior under conditions of reduction melting and to calculate values of harmful matters volatilization into gas phase including phosphorous. Calculated values are adequate to actual ones observed in conditions of metallurgical production areas.

References

1. Statistics of world steel production, World Steel Association (www.worldsteel.org)
2. International Manganese Institute annual review 2011 (www.manganese.org).

Article has arrived on December 09, 2014

UDK 669.046.558-552.3

O.Bezshkurenko, Y.Grishenko, V.Kamkin*

Thermodynamics analysis of processes of desoxydating of high-carbon electrosteel

We analyzed the current modification process began. It is shown that the composition of the steel deoxidation aluminum deoxidation products is determined by the diagram $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, the analysis of which shows the possibility of the creation of the following non-metallic phases: a mono-, bi- i hexaaluminate calcium oxide and aluminum, hercynite, melt oxide (FeO , CaO , Al_2O_3), as well as gas-calcium. The main one is the creation of a rare low-melting steel with high fluidity rarely reacts deoxidation products for the assimilation of the slag.

Проаналізовані сучасні процеси модифікування сталі. Показано, що при розкисненні сталі алюмокальцієм склад продуктів розкиснення визначається діаграмою станів $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, аналіз якої показує можливість утворення наступних неметалічних фаз: моно-, бі- і гексаалюмінатів кальцію, оксидів кальцію і алюмінію, герцініта, оксидного розплаву (FeO , CaO , Al_2O_3), а також газоподібного кальцію. Головним є утворення в рідкій сталі легкоплавких з високою рідко плинністю продуктів реакцій розкиснення для забезпечення асиміляції їх шлаком.

Проанализированы современные процессы модификации стали. Показано, что при раскислении стали алюмокальцием состав продуктов раскисления определяется диаграммой $\text{FeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$, анализ которой показывает возможность создания следующих неметаллических фаз: моно-, би- и гексаалюминатов кальция, оксидов кальция и алюминия, герцинита, оксидного расплава (FeO , CaO , Al_2O_3), а также газоподобного кальция. Главным является создание в редкой стали легкоплавких с высокой редкой текучестью продуктов реакций раскисления для обеспечения ассимиляции их шлаком.

Entry. High-quality properties the permanent must answer the set level of durability and plasticity, including to viscosity in the wide interval of temperatures. Largely they are determined by content of gases (oxygen, nitrogen, hydrogen), and also amount, morphology and distribution nonmetallics (oxides, sulfides, oxysulphides, silicates and нїтриди) in steel. The decline of content of gases in steel provides diminishing to content and size nonmetallics, which can act part concentrators of tensions in the structure of metal and be reason of tireless destruction of steel. Considerable attention to organization of the effective desoxydating of steel is

related not only to the decline of газонасиченості but also by a checking of nonmetallics and change of their morphology feature in direction of diminishing to influence on mechanical properties of електросталі. Such data get during realization of theoretical analysis of reactions of desoxydating permanent elements-deoxidants.

Exposition of basic material of researches. For determination of content of active oxygen in a bohler before vacuumizing thermodynamics calculations are executed with the use of literary data [1-2]. The results of calculations of півноважного content of oxygen in a metal are brought around to rice. 1.

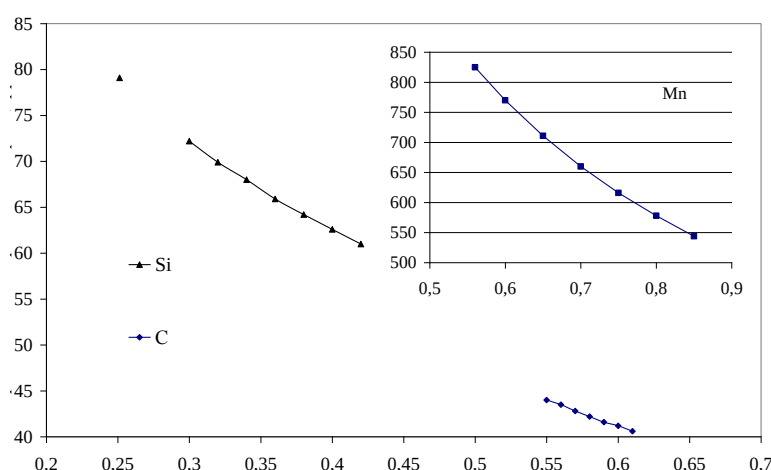


Figura 1 - Equilibrium content of oxygen in a metal depending on maintenance of carbon and silicon (within the limits of brand for a bohler).

Comparison of sizes of півноважного content of oxygen shows at the branded maintenance of carbon

and silicon, that a prepotent deoxidant is a carbon. Influence of manganese and silicon as more weak (in

*Bezshkurenko Aleksej, assistant NmetAU,
Grischenko Yurly engineer NmetAU,
Kamkin Vladimir, student NmetAU.

Reviewer Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor

this case) deoxidants on desoxydating ability of carbon it is possible to take into account through the parameters of co-operation, values over of which are brought in literature [1-2]. Taking into account it рівноважний content of oxygen in a metal before vacuumizing will lay down : at most 31,4 ppm (at content, %: to the carbon 0,55, to silicon 0,25, to the manganese 0,56); minimum 27,0 ppm (at content, %: to the carbon 0,61, to silicon 0,42, to the manganese 0,85). Comparing of the got calculation values of content of oxygen to the results of direct determination by the окисленості sensors of CELOX, a good coincidence (minimum 28 ppm at most 43 ppm) shows them at a temperature 1610-1630°C.

At the calculation of additive of aluminium for the onephasic desoxydating after vacuumizing content of oxygen in a metal, certain the sensors of CELOX (after vacuumizing) due to desoxydating of metal by

$$\lg[O]_T = 2/3 \lg K_T - 2/3 \lg[Al] + 1.17[Al], \quad (1)$$

$$\text{where } \lg K_T = -\frac{63790}{T} + 20.58$$

- at different content of silicon

$$\lg[O]_T = 1/2 \lg K_T + 1/2 \lg a_{SiO_2} - 1/2 \lg[Si] + 0.037[Si] \quad (2)$$

$$\text{where } \lg K_T = -\frac{30477}{T} + 11.469$$

At the use of silicocalcium for retrofitting of steel silicon which enters in the complement of silicocalcium can do a desoxydating action on condition of formation of oxidizing phase (silicates of calcium) in which activity of SiO_2 will be less unit. At diminishing to activity of silica the action of silicon increases in composition a silicocalcium.

According to literary given minimum activity of SiO_2 is evened 0,024 in a twocalcium silicate. To Tom, calculations are executed for education $2CaO \cdot SiO_2$. Results over of calculation of рівноважного content of oxygen at different content of elements of deoxidants and temperatures are

a carbon during vacuumizing (remaining pressure is 130 Steps) which folds 14 - 20 ppm, is taken into account. The got results comport with data [3], in obedience to which at maintenance of carbon in steel anymore the 0,2% concentration of cut-in in a metal oxygen in steel after vacuumizing folds 20 - 40 ppm.

For optimization of technology of the finish desoxydating of bohler necessary information is about content of active oxygen in a metal before introduction of aluminium and silicocalcium. It is important to define the expense of aluminium which is needed for the deep desoxydating of metal, to prevent co-operating of silicon of silicocalcium with oxygen with formation of the primary silicate including.

For determination of рівноважного content of active oxygen the used dependences:

- at different content of aluminium

brought in a table 1 (foods of desoxydating are accept Al_2O_3 , SiO_2 and $2CaO \cdot SiO_2$). As results of calculations show, in the range of concentrations, which answers the branded composition of steel, an aluminium has most desoxydating ability. However, at formation of twocalcium silicate silicon of silicocalcium is able to do a desoxydating action, forming nonmetallics silicate.

In order to avoid formation of silicates of calcium it is necessary to have content of active oxygen below 2,5 ppm, that is provided by remaining content of cut-in aluminium in steel of 0,025-0,027% (it is determined by the sensor of CELOX).

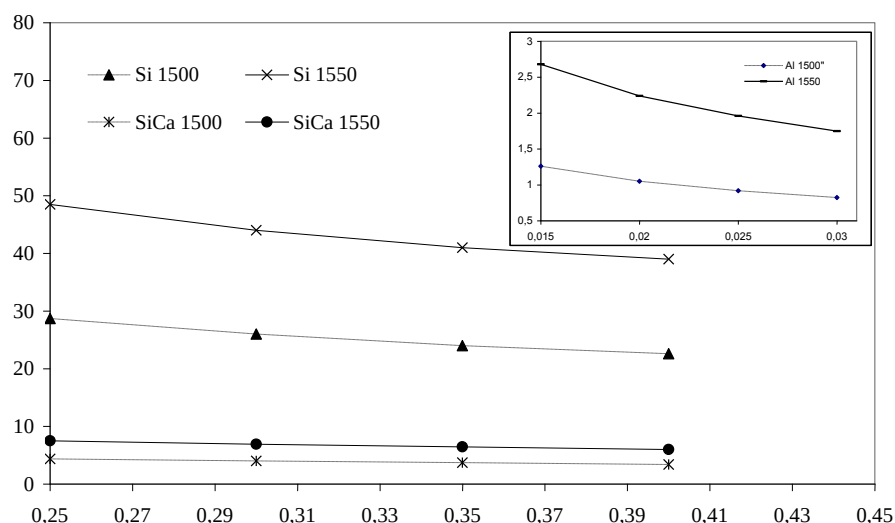


Figura 2 - Equilibrium content of oxygen at the different concentrations of deoxidants and temperatures

Table 1 - Is Equilibrium content of oxygen at desoxydating an aluminium and silicon

An element is a deoxidant	Product of desoxydating	Concentration of deoxidant, %	Activity of oxygen, ppm at a temperature (°C)		
			1500	1550	1600
Aluminium	Al_2O_3	0,015	1,26	2,68	6,1
		0,020	1,05	2,24	5,2
		0,025	0,92	1,96	4,6
		0,030	0,825	1,75	4,1
Silicon	SiO_2	0,25	28,7	48,5	81,0
		0,30	26,0	44,0	74,5
		0,35	24,0	41,0	69,0
		0,40	22,6	39,0	65,0
Silicocalcium	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0,25	4,35	7,5	12,6
		0,30	4,0	6,9	11,5
		0,35	3,7	6,45	10,7
		0,40	3,4	6,0	10,0

High chemical activity of clean calcium and high resiliency him napів at the temperature of steel production result in a necessity to use in metallurgical technology alloys with a calcium. Most widely use the silicocalcium of different brands, alloys with an aluminium, magnesium. Modern processes, retrofitting permanent are blowing out of metal in a scoop by the powderform of кальція or his alloys on a no-bottom submerged фурмами; popping of container is with a calcium in a scoop; introduction to the metal with high-rate of wire with завальцованими alloys with a calcium. As marked in [4], efficiency of calcium alloys rises at the use of them consonant with an aluminium. In this case negative influence of the sulfide including diminishes

and the characteristic do not show up for the глинозема accumulation of parts of the оксисульфідних including.

Conclusion. At desoxydating of steel алюмокальцієм composition of foods of desoxydating is determined by a bubble of FeO of - $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ diagram. The analysis of this diagram shows possibility of formation of next non-metal phases : mono-, oxides of calcium and aluminium, oxide fusion (FeO , CaO , Al_2O_3), and also gaseous calcium. Main is education in liquid steel of fusible with high rarely fluidity foods of reactions of desoxydating for providing of accіміляції by their slag.

References

1. Knyuppel of G. Raskislenie of i vakuumnaya of obrabotka Stali.-m.:Metallurgiya, 1973.-312s.
2. Kulikov I.S. Raskislenie metallov.M.:Metallurgiya, 1975.-504 s.
3. Zborschik A.M. Fiziko-himicheskie protsessyi vneagregatnogo rafinirovaniya metalla. Donetsk: DonNTU, 2001.-154 s.
4. Mchedlishvili V.A.Termodinamika i kinetics of raskisleniya became. M., Metallurgiya, 1978. - S.288.

Article has arrived on January 12, 2015

UDK 669. 15:669.162.1

A.Panchenko, N.Suslo*

Nitrogen solubility as a factor of economic efficiency during alloying of nickel free electric furnace steel for grate bars of calcinations ovens and sintering machines

It is proved that the determination of the amount of nitrogen to be supplied into the melt with the aim to provide the austenitic structure should be done with the help of Wagner's parameters or the equation of Chipman-Korrigan giving the identical results.

Доказано, що визначення кількості азоту, що додається в розплав з метою забезпечення аустенітної структури повинно ґрунтуватися за допомогою параметрів Вагнера або рівняння Чипмана-Корригана, що дає ідентичні результати.

Доказано, що визначення кількості азоту, що додається в розплав з метою забезпечення аустенітної структури повинно ґрунтуватися за допомогою параметрів Вагнера або рівняння Чипмана-Корригана, що дає ідентичні результати.

Entry. In the existing engineering practice the replacement of expensive nickel in steel by other austenite forming elements, for example manganese and nitrogen, is quite promising direction in production of efficient alloyed types of steel which work under conditions of high cycle changing temperature and which are subject to mechanical wear.

Exposition of basic material of researches. However, the choice of nitrogen content more often is based on stable austenite structure obtaining and in so doing not taking into account a fact that nitrogen in alloyed steel has limited solubility depending on partial pressure, temperature and chemical composition of steel.

Nitrogen solubility in liquid iron obeys the Siverts law [1]:

$$[\%N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}, \quad (1)$$

where $[\%N]$ – nitrogen content being solved in iron;

K_N – reaction equilibrium constant of nitrogen solution in iron;

P_{N_2} – partial pressure of nitrogen in gaseous phase.

From formula (1) equilibrium constant K_N equals:

$$K_N = \frac{[\%N]}{P_{N_2}^{1/2}}, \quad (2)$$

At temperature 1600°C and $P_{N_2} = 1 \text{ atm.}$, solubility of nitrogen in iron equals 0.045% mass. Gibbs equation of energy change in reaction of nitrogen equilibrium in iron $N_2 = 1/2[N]_{Fe}$ looks as follows [2]:

$$\Delta G_T^0 = -4,575 \lg K_N = 3594,8 + 23,86T, \text{ J/mole} \quad (3)$$

Nitrogen solubility in liquid iron depends on allotropic forms. According to data [1] solubility of nitrogen in γ -Fe decreases with the rise of temperature. Minimum nitrogen solubility can be

seen in α -Fe and δ -Fe. When reaching iron melting temperature nitrogen solubility essential increases.

Alloying elements influence differently on nitrogen solubility in liquid iron [1]. Metals which form substitution solutions increase nitrogen solubility in iron and in so doing decrease its activity. Non-metals (C, P, Si, O, S) which form introduction solutions on the contrary decrease nitrogen solubility. It is well known that nitrogen activity in liquid metal (a_N) (multi component metal melts) depends on its concentration and coefficient of activity:

$$a_N = f_N [\%N] \quad (4)$$

Then, constant of nitrogen solubility equilibrium in multi component melt can be calculated according to the equation [1]:

$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1,25 - \lg f_N, \quad (5)$$

$$\text{where } \lg f_N = \sum e_N^{x_i} [\%x_i];$$

$e_N^{x_i}$ – parameter of nitrogen interaction in complex alloyed melts (Wagner parameter).

It is defined [3] that nitrogen activities in pure iron melts and in high-alloy steel of accepted chemical composition are in equilibrium with gas phase at

nitrogen pressure $P_{N_2} = 1 \text{ atm}$ and with certain temperature (for example 1873 K) and will equal:

$$f_N[N]_{Fe} = f_N[N]_{ct} \quad (6)$$

Provided that standard condition is equilibrium solution of 1% nitrogen in iron, i.e. $f_N(Fe) = 1$ then

$$\lg [N]_{ct} = \lg [N]_{Fe} - \lg f_N(Fe), \quad (7)$$

$$\lg f_N(Fe) = \sum_j e_N^j [j] + \sum r_N^j [j]^2, \quad [3] \quad (8)$$

Nitrogen solubility in melts is determined with the help of Wagner parameters of interaction and according to the Chipman-Korrigan equation. Those two methods have been tested in practice [3] with example of nitrogen solubility in chromium-nickel steel containing of 18% chromium and 9% nickel. The following numerical value of interaction parameters of the first and the second order have

*Panchenko Anna, PhD, associate professor KMI KTU,

Suslo Natalya, PhD, associate professor KMI KTU.

Reviewer, Chernyatevich Anatoliy, professor, Doctor of Technical Sciences.

been accepted in calculations [3]:

Interaction parameters	e_N^{Cr}	e_N^{Ni}	e_N^{Mn}	e_N^{Si}	e_N^{Al}	e_N^{Ti}	e_N^P	e_N^S
First order e_N^j	-0,047	0,0063	-0,02	0,048	-0,028	-0,52	0,045	0,017
Second order r_N^j	0,00032	0,00007	-	-	-	-	-	-

Based on data [3], $\lg[N]_{(X18H9)} = -0,648$, $a[N]_{(X18H9)} = 0,225\%$.

Steel X18H9 as well as other high-alloy chromium-nickel steel is widely used for making grate bars of calcinations ovens and sintering machines for high temperature treatment of metal bearing raw materials. As far as grate bars are replaceable accessories their cost affects the whole cost price of materials under treatment and thus the replacement of expensive nickel bearing steel for nickel-free steel will noticeably decrease the cost price of iron ore bearing pellets and sinter.

In patent [4] it was proposed to use chromium-manganese-aluminium steel 30X14Г8Ю2Л after been micro alloyed by titanium and nitrogen in quantities of 0,03-0,1% and 0,15-0,2% accordingly instead of chromium-nickel steel for grate bars of sintering machine. However, when working out the composition of steel [4], authors left open a question concerning defining of nitrogen amount required to be dissolved in steel they proposed.

Nitrogen solubility in steel 30X14Г8Ю2Л been micro alloyed by titanium and nitrogen was calculated with the help of Wagner interaction parameters:

$$\lg[N]_{\text{ст}} = \lg 0,45 - e_N^{Cr}[Cr] - e_N^{Mn}[Mn] - e_N^{Si}[Si] - e_N^{Al}[Al] - e_N^{Ti}[Ti] \\ \lg[N]_{30X14Г8Ю2Л} = -1,3468 + 0,047 \cdot 14 + 0,028 \cdot 8 - 0,048 \cdot 1,2 + 0,028 \cdot 2 + 0,52 \cdot 0,2 = -0,4264 \\ \lg[N]_{30X14Г8Ю2Л} = -0,4264; a[N]_{30X14Г8Ю2Л} = 0,37\% \quad (9)$$

So, comparative study of nitrogen solubility in chromium-nickel steel and in chromium-manganese steel with the help of Wagner interaction parameters has shown that nitrogen solubility in chromium-manganese steel is higher than in chromium-nickel steel. In steel 30X14Г8Ю2Л stronger nitrides forming element of chromium is 4% less than in steel X18H9. At the same time, in chromium-manganese steel the sum of elements increasing nitrogen solubility is higher than in steel X18H9 under the same conditions.

Speaking about calculation of nitrogen solubility in high-alloy steel based on Wagner's method with the use of elements interaction parameters [3], the quantitative estimation of nitrogen solubility in

economic alloy chromium-manganese steel 30X14Г8Ю2Л been micro alloyed by titanium and nitrogen with the use of Chipman-Korrogan equation [3,5] becomes theoretically and practically interesting. Practical interest to method [5] is confirmed by a fact that when analyzing a number of experimental data of different authors about nitrogen behavior and its determination in iron melt with the presence of a number of alloying elements (j), it was empirically defined that enthalpy parameter of elements interaction (h_N^j) is linear depended on elements interaction parameter by Wagner of the first order (e_N^j):

$$h_N^j = 62760 e_N^j \quad (10)$$

After differentiation of the equation of excess partial mole free energy of Gibbs

$$\Delta G_N^{изб} = RT \ln f_N = \Delta H_N - T \Delta S_N^{изб} \quad (11)$$

in terms of corresponding content of element $[j]$ in steel, the authors [3] got the equation for determining of free energy parameter

$$q_N^j = h_N^j - T S_N^j \quad (12)$$

After certain transformation [3] the equation for entropy parameter was received

$$2,3RT \cdot 1873 e_{N(1873)}^j = 62760 e_{N(1873)}^j - 1873 S_{N(1873)}^j \quad (13)$$

Entropy parameter

$$S_{N(1873)}^j = \left(\frac{62760}{1873} - 2,3 \cdot 8,314 \right) e_{N(1873)}^j = 14,36 e_{N(1873)}^j \quad (14)$$

Coming from temperature $T=1873$ K to temperature T the parameter of free energy can be determined according to the equation [3]:

$$2,3RT e_{N(T)}^j = 62760 e_{N(T)}^j - T \cdot 14,36 e_{N(T)}^j \quad (15)$$

Provided that, $e_{N(T)}^j = \left(\frac{3280}{T} - 0,75\right) e_{N(1873)}^j$

As a result of given above and partly omitted transformations we got required expression for calculation of nitrogen activity coefficient in steel (f_N) with preset temperature according to the equation [3]:

$$\lg f_N = \left(\frac{3280}{T} - 0,75\right) \sum e_{N(1873)}^j [j]. \quad (16)$$

In so doing, after treatment of experimental data and transformations of dependences [3,5] the expression for calculation of the coefficient of nitrogen activity in multi component melt of electric furnace steel was theoretically substantiated,

as $f_{N(T)} = [N]_{Fe} / [N]_{сталь}$, то

$$\lg [N]_{сталь} = \lg [N]_{Fe} - \lg f_{N(T)} \quad (17)$$

Based on data of G.Chipman and D.A.Korrogan nitrogen solubility in metal at 1 ATM depending on the temperature is shown in the equation:

$$\lg [N] = -\frac{188}{T} - 1,25 \quad (18)$$

Then

$$\lg [N]_{сталь} = \lg [N]_{Fe} - \lg f_{N(T)} = -\frac{188}{T} - 1,25 - \left(\frac{3280}{T} - 0,75\right) \cdot \sum (e_{N(1873)}^j \cdot [j]) \cdot [3] \quad (19)$$

Calculations made by V.A.Grigorjan [3] for nitrogen solubility based on the equation of Chipman and Korrigan have shown that in chromium-nickel steel X18H9 (18% Cr, 9% Ni, 0,5% Si, 1,5% Mn) with the temperature of 1873K and $P_{N_2} = 0,101$ MPa(1ATM) the concentration of nitrogen makes 0,24%.

For steel 30X14Г8Ю2Л if put numerical values into the formula (19) of interaction of parameters and when calculated

$\lg [N]_{30X14Г8Ю2Л}$ at 1873 K and $P_{N_2} = 1$ ATM:

$$\begin{aligned} \lg [N]_{30X14Г8Ю2Л} = & -\frac{188}{1873} - 1,25 - \left(\frac{3280}{1873} - 0,75\right) \cdot (-0,047 \cdot 14 - 0,02 \cdot 8 + \\ & + 0,048 \cdot 1,2 - 0,028 \cdot 2 - 0,52 \cdot 0,2 + 0,045 \cdot 0,05 + 0,017 \cdot 0,013 = -0,43 \end{aligned}$$

$[N]_{30X14Г8Ю2Л} = 0,37\%$

As can be seen from calculations the equation of Chipman-Karrigan gives analogous results with the calculation of nitrogen solubility in steel with the use of interaction parameters of Wagner.

Conclusions. 1. It is proved that the determination of the amount of nitrogen to be supplied into the melt with the aim to provide the austenitic structure should be done with the help of

Wagner's parameters or the equation of Chipman-Korrigan giving the identical results.

2. Maximum nitrogen solubility in nickel-free steel 30X14Г8Ю2Л micro alloyed by titanium and nitrogen makes 0,37% what is noticeably more than maximum content of nitrogen (0,2%) according to the patent [5].

Reference

1. Chuyko N.M. Teoriya i tehnologiya elektroplovki stali / N.M. Chuyko, A.N. Chuyko. - Kiev Donetsk: Vischa shkola, 1983.
2. Chipman Dzh. Fizicheskaya himiya zhidkoy stali / Dzh. Chipman, Dzh. Elliott // Proizvodstvo stali v elektropetchah (sbornik statey). - M.: Metallurgiya, 1965. - S.92-166.
3. Fiziko-himicheskie raschety elektrostaleplavilnykh protsessov: Sbornik zadach s resheniyami / [V.A. Grigoryan, A.Ya. Stomohin, Yu.I. Utochkin i dr.] - 2e izd., per. i dop. - M.: MISIS, 2007. 318 s.
4. Patent 68548 UkraYina, MPK7 S22S38/00. Zharostlyka stal / Panchenko G.M., Uchitel O.D, Gasik M.I. - # u2011 11945; yayavl. 11.10.11; opubl. 26.03.12, Byul. # 6
5. Chipman J. Prediction of solubility of nitrogen in molten steel / J. Chipman, D. A. Corrigan // Trans. Met. Soc. AIME.

Article has arrived on January 27, 2015

UDK:622.7.669.1

Y. Sokur, M.Karbovnichek, A. Mishalkin*

Rational technological scheme of processing industrial waste and getting of the slagmaterial purpose

It was found that the use of the thermal energy of the combustion products of high volatile, such that formed in the reactor of the first level, allows a full-fledged pro-low-temperature pyrolysis process of waste of vegetable origin and obtain a number of materials with high carbon content.

Встановлено, що використання теплової енергії високотемпературних продуктів згорання летких, таких, що утворюються в реакторі першого рівня, дозволяє провести повноцінний процес низькотемпературного піролізу відходів рослинного походження і отримати ряд матеріалів з високим вмістом піровуглецю.

Установлено, что использование тепловой энергии высокотемпературных продуктов сгорания летучих, таких что образуются в реакторе первого уровня, позволяет провести полноценный процесс низкотемпературного пиролиза отходов растительного происхождения и получить ряд материалов с высоким содержанием углерода.

Introduction. The rational use of the potential of the useful properties of industrial wastes of various productions, including its raw material, energy and some other components, is one of the most effective directions in the development of environmentally production processes. Joint singeing mixtures based on the phytogenous waste and a number of industrial waste industry receive materials purpose [1, 2]. Their production and using in basic metallurgical processes has economic, technological and environmental benefits [3]. The range of properties of materials in the target destination in the offered method is grounded on the choice of the relationship of the initial conditions of the components and on the process of burning. Included physical-chemical processes of mutual response, occurring during firing, the result is to obtain new materials with predictable properties.

As steel waste can be used hard disposed of purifying and dust gas cleaning steelplants and factories on manufacture of metallurgical lime. As a carbon containing material-waste phytogenous products and their processing, the energy value which is approximately 5000 kJ/kg. By the proposed in [4-5] diagram joint discharge of thermal processing components of the source material, passing stage pyrolysis, performs the functions of reducing material, the regulator of the properties of the working atmosphere of the unit and, partly, of fuel. The appointment of the final product is determined by the number and value of the initial components and mode of their heat treatment.

Technological flexibility in the process of their common heat treatment allows to obtain new materials with a complex of acquired properties and the nature of the application: slag developed mixture for thermal slag insulation steel and units, desulfurization, defosphorization carbon contain-

ing steel protective mixture in crystallizer of machines of continuous casting steel billets, high-active reducing agent and as an alternative fuel. Analysis of the thermal side of these processes illustrates the possibility and advisability of a more complete use of fuel and thermal components of secondary energy resources from the waste of plant origin.

Description and basic properties of carbon containing phytogenous waste. Technical hydrolysis lignin (THL) is a mixture of substances stipulates the dissolution residues. It is actually part of nongridolisation hydrolysis, a part of the hard hydrolyzed polysaccharides, reduction of substances, particles of resin, wax, fats, ash remnant moisture. Granulometric composition: (7 – 1 mm) – 20-34%; (1-0,1 mm) – 38-55%; (0,1-0,01 mm) – 7-27%; less than 0,01 mm – 2-13%. Elemental composition of THL: carbon-59-67%; hydrogen-5-8%; 30-35% O₂. At temperatures above 2000°C (150-7000°C) decomposes with release of flammable pyrolysis gas with the formation of the solid residue of soot pyrocarbon. Thanks to its unique structure THL has pronounced sorption properties. Polydisperse multi-phase system is capable to structuring during certain moisture content and pressure.

The main part of THL after drying is used as boiler fuel (or supplements). Forms of iron, and his connections integrated connection-rust. Supplement to the THL gas coke reduces ash content of 1-1.5%, improves the fate of carbon to 70% and above. Lignin with plumb if gas coke is used as a reducing agent integrated in ferroalloy production (high sorption properties).

Established experimentally that the discharge-cooked mixture of lignin with dust purification equipment at a temperature of 1000-12000°C in furnace Tammana with graphite heater and reactor

*Sokur Yuliya, assistant NMetAU.

Karbovnichek Miroslav, Vice-Rector AGH, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor, Mishalkin Anatoliy PhD, associate professor NMetAU.

Reviewer Chernyatevich Anatoliy, professor, Doctor of Technical Sciences.

for 30 minutes is reached 94-96% degree of metallization.

Heat of combustion of pyrolysis gas: estimated 15000-18000 kJ/m³, gas output of pyrolysis -150 - 200 m³/t dry lignin. Higher calorificity: dry the lignin-3477 kcal/kg; gasmass-5273 kcal/kg; the output of the volatile-80.64%. Coefficient of thermal conductivity of $\alpha = 0.22-0.24 \text{ w/m} \cdot \text{K}$. Combustion pyrogases 18000 kJ/m³ humidity 6.3%; humidity 28.6% 13500 kJ/m³. For comparison, the energy value of the material provides the data for the traditionally-used energy. Lower heat value the ability of coke oven gas 17-17.6 MJ/m³, domain, 3-5 mJ/m³. Lower combustion of natural gas-34-38 mJ/m³.

Engineering calculations show that when pyrolysis lignins initial humidity of 60% of the combustion of gaseous volatile, tar and bitumen, as well as parts of pyrocarbon can compensate the costs heat to remove moisture and pyrolysis. Thus, carrying out the preliminary warming up of the material at the inlet of heating unit with the use of natural gas, gives us possible to carry out the process of pyrolysis of this care in autogenous cutting mode.

Experimentally, based on analysis of gaseous products of heating of the lignin in the atmosphere with a coefficient of excess oxygen $\alpha = 0.8-0.9$ set composition: ~ 50% H₂; 27-30 % CO; 15-17 %CH₄; 2-4 %CO₂; 2-3% N₂; 0,05-0,5% S. Additionally allo-

cated combustible organic resin and bitumen. On the basis of the studies set the basic properties of pyrolyse product of thermal degradation of the original THL, which can be used in its application as a component of the slag mixtures: high reducing properties similar to wood coal in the application in the processes of agglomeration, metallization of iron oxides contained in dust; energy fuel due to heated stand out combustible gases and pyrocarbon; high turn over on the surface of liquid steel mixes received by a common thermal processing of initial lignin and various mineral fillers. This property can be used in the production and application of thermal insulation (TIS), slag mixtures (SM), black, lime for insulation of mirror of liquid steel in mould, steel, crystallisers CCM(continuous casting machine) with the replacement of natural amorphous graphite;

Taking into account non-grounded (in our opinion), tendation of the closure of many hydrolysis factories of Ukraine, with the THL, we can see the efficiency of other types of carbon containing phytogenous waste, the pellets and not passed the stage of hydrolysis: sunflower, rice husk and dry conglomerate with dried herbs, grass class. In table 1 are some of the basic physical and chemical characteristics of carbon-containing phytogenous material.

Table 1 - Carbon-containing phytogenous material (the ratio on a dryweight of sunflower, rice husks and conglomerate with dried herbs, grass class 1:1:1)

Out Material				Pyrolysed material (640°C, 20 min)			
Volume weight, g/cm ³	Wetness, %	The amount of block, %	Contain of carbon, %	Volume weight, g/cm ³	The contain of carbon, %	Ash, %	Dryer during 1 and 6 days (outside), %
0,56	7,0	72,2	18,0	0,23	92,0	8,0	3,9. and 7,0

The output of the burnt in the conditions of the resistance furnace material constitutes 20.8%. The energy value of the granulated herbal care is about 5000 kJ/kg. Attractive point of using these materials as the carbon containing component is their annual reducing.

Laboratory study of low-and high-temperature pyrolysis of phytogenous waste

In the lab studied the features of low-temperature pyrolysis of various waste phytogenous products, which was carried out in a muffle furnace at temperature 250÷350°C with selection and analysis of the chemical composition of pyrogases after the removal of the original moisture. High temperature pyrolysis conducted in a furnace Tammana in the temperature range 800÷1200°C, with the analysis of the chemical composition of combustion products of pyrogases.

Analysis of the results of a study of the features of pyrolysis of waste of different kinds of vegetable raw materials in their raw in the temperature range 250 ÷ 1200 °C is allowed to justify the possibility of smarter defence use of secondary energy sources (its fuel

component) of gaseous products-temperature pyrolysis. The way the public discharge of thermal processing of waste can be effectively implemented for the two closed circuit with the kinematic and transport devices that provide the technological process. Closed circuit of thermal processing of materials based on parallel conducting layers in units of technological processes: at the first level is carried out by high temperature pyrolysis of phytogenous waste in a mixture of components defining properties and purpose of the final product; on the second level is carried out by low temperature pyrolysis of one (or more) components of the phytogenous waste with active carbon containing renewer, alternative fuel and other materials.

In terms of thermal processing in reactors of two levels it is possible the flow of several processes, which ensure the receipt of a number of carbon containing reagents with a wide range of formulations and properties. In the reactor the first level, where the common discharge thermal processing of a number of components – waste in the atmosphere furnaces with oxygen excess coefficient $\alpha = (0.8\div$

0,9) with pyrolyz waste of vegetable origin, possible leaks in the temperature range from minimum up to $1200 \div 1300^\circ\text{C}$ physical and chemical processes of combustion gases and carbon. In a low temperature reactor of the second level are implemented processes and transformations caused by temperature intervals ($250 \div 350^\circ\text{C}$) and processed material in terms of the exclusion of his contact with the flow of gases from thereactor of the first level, which is characterized by high temperature and oxidationpotential.

Fundamentally, burning in ovens have different schemes of movement of originalmaterial and gases that can significantly affect the performance of the process of burning. One of the most effective, with the previously proposed schemes of conducting joint firing the initial components, there is a scheme with special mode of operation of kiln [5]. Its implementation allows you to expand the

technological capabilities of the process and lower the unit cost of production. Under this scheme the thermal energy components and gaseous products fuel gasesand formed during combustion of volatile and of pyrocarbon is not fully used in the process of production of pyrocarbon, black lime, [6] and protective compounds for insulation mirrors the liquid metal in the mould and the crystalysators CCM.

Thermodynamic analysis of chemical reactions in a wide range of temperatures that occure during heat treated waste of vegetable origin, were allowed toinstall next. Combustion processes of volatile products of pyrolysis of waste products of vegetable origin, involving pyrocarbon formed, proceed to the heterosystem of a limited working space of burning unit (stove, rotating). Thermodynamic characteristics of exothermic reactions that occur when heat treated carbon containing wastes of vegetable origin, are also included in table 2.

Table 2 - Characteristics of the main thermodynamic reactions

Reactions	The meaning of the volume thermodynamical parameters of the main reactions with the temperature $300/800/1300^\circ\text{C}$		
	ΔH , Kcal (-)	ΔG , Kcal (-)	Kp
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	116,83/118,64/119,68	102,97/90,197/76,703	$1,84 \cdot 10^{39}/2,35 \cdot 10^{48}$ $/4,54 \cdot 10^{10}$
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	135,58/134,95/133,85	111,39/90,44/69,92	$2,99 \cdot 10^{42}/2,63 \cdot 10^{18}$ $/5,18 \cdot 10^9$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	191,31/191,61/192,76	191,31/191,31/190,96	$9,05 \cdot 10^{72}/9,22 \cdot 10^{38}$ $/3,40 \cdot 10^{26}$
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	(+) $41,47/+40,60/39,26$	(+) $16,96/24,79$	$3,41 \cdot 10^7/7,13/2,78 \cdot 10^3$
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	52,63/53,80/55,34	52,63/98,82/119,51	$3,49 \cdot 10^{29}/1,34 \cdot 10^{20}$ $/4,02 \cdot 10^{16}$

Above the surface layer, running, it is also possible the flow conversion reaction of methane (the main component of pyrogases) involving carbon dioxide by the following reaction $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{SO} + 2\text{H}_2$ with a significant endothermycal effect (246.9 kJ/mol). In parallel with the specified reaction in actual firing and perhaps interaction involving heated to $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ pyrolyses of carbon and carbon dioxide over the next turned reaction with absorption of heat and an increased volume of $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\Delta H^\circ = 172,580 \text{ kJ/mol}$.

Comparative analysis of the values of the thermodynamic parameters of the reactions for the real interval of temperatures indicates that under conditions of low oxygen $\alpha = (0.8 \div 0.9)$ in a high temperature reactor with a layer that is running, are conditions under which the mixture of multi-component pyrocarbon from the initial significant oxidation. Obviously, this effect is achieved because above the surface layer of initialcomponents running, there is a "security" zone mainly with products of pyrolysis (CH_4 , CO and H_2). Continue going their combustion with the transfer of heat energy of a layer of material that running, and material for lining furnaces.

In the area of the burning of material heated to the maximum allowable level of the temperatures (after the almost complete removal of combustion and volatile), there is a slight discoloration pyrocarbon with the finished mixture. Established experimentally that the oxidized only a small part of pyrocarbon mix $\sim 5\text{-}7\%$, which also improves the thermal balance of the process and results in a corresponding reduction of the specific costs of gaseous fuel. Adjusting the level of use of exothermic combustion reactions of pyrogases, which is several times greater than the cost of endothermycal reactions, and they can be achieved by changing the aerodynamics of streams of gases [3].

Thus, in the first and second reactors levels when temperatures ($600 \div 1200^\circ\text{C}$) main processes is to remove all the moisture from the initial mixtures and combustion of pyrolyz gases, consolidation of shares slag forming material at the expense ofthe original moisture, pitches that are allocated, and high temperature burning of the final product. In reactor II ($250 \div 350^\circ\text{C}$) is the removal of a greater proportion of wet and pyrolyz gas, tar of materials of vegetable origin, carbonisation, the aggregation of particles pyrocarbon and their low temperature burning.

Intensification of the process of calcination of mainly should be aimed at ensuring a rational mode of burning material in the kiln by reducing energy consumption while ensuring high performance unit and the quality of the product to the desired level. A special feature of the developed scheme of organization of a two-tier process is that the thermal energy of the gases from the reactor of the first level of the temperatures of about 1100°C, is transferred to and used in the reactor of the second level for support in his workspace on the temperature at the level of 250-350 kW°C, necessary and sufficient for the implementation of the low-temperature pyrolysis of waste only plant origin. In this case, to ensure the replacement of the atmosphere at a low temperature reactor of the second level, to increase the release of material on the carbon, high-temperature gaseous products of reactor of the first level are in the linear span of the reactor in the second level in the space between the main layer of insulating material and a layer of lining. This ensures the transfer of thermal energy gas pyrolysis facility-material based on phy-togenous waste. In the future the energy of low-temperature pyrogases, off of the reactor in the second level, is used as an additional source of thermal energy in the high temperature reactor.

Therefore, when implementing this scheme going on recycling of secondary energy, that allows you to significantly reduce the specific consumption of natural gas. The range of changes to the cost pyro gas of the accumulation tank is determined by the level of pressure is achieved and the completeness of combustion pyro gas is regulated by an automatic change of air leakage coefficient via shutter unit of the first level. A possible implementation of a variant of their direct view to the advanced device mounted on the burner under the stove.

The results of the joint discharge of thermal processing of industrial waste

Technological process of two-level scheme of production materials, multi-purpose realized in laboratory conditions. With the use of a number of industrial wastes (rentaldross, atomised waste gas-cleaning installations converter shop, production of metallurgical lime and the waste products of vegetable origin) obtained following research materials:

-high temperature reactor:

1. SUS for the desulphurization of steel containing 9.5% S; 60.8% CaO, 5.6% FeO and 24.4% SiO₂;

2. SUS for dephosphorisation steel that contains a 4.2% S; 57.8% CaO, 5.6 (9.6)% FeO and 23.4% SiO₂;

-low temperature reactor:

1. Pyrocarbon (product of pyrolysis of the departure of vegetable origin) that contains 91.7% carbon with ash content of 6-8% and the humidity is 1.5-2.0%, which is formed by changing the direction of the motion of gases with high-temperature reactor, by feeding into the low-temperature reactor:

2. Metallurgical lime with the degree of calcination of ~ 85-88%.

By firing a mixture of original materials of varying fractional and chemical composition in specific areas along the length of the oven is carried out by a number of physical and chemical transformations of oxidative-reductive nature with different signs on the thermal effect of changing gasdynamic conditions in a closed volume. The instability of gasdynamics characteristics the furnace causing the deviation in the combustion of the fuel, resulting in changing the position of the torch, which affects the position of the specific areas, dropping its resistance in time.

In production conditions on the drying and burning the lignin was examined features of common burning the lignin hydrolys wastes of metallurgical lime in high-temperature furnaces burning with single futerisation. Changed the types of devices are burners (diffusers) number and place them in a location that allows to carry out the process in the right-or against stream. Low temeratured burning the lignin initial moisture content (~ 50%) carried out in a converted refrigerator that was rotated with fire fut-eration, which provides insulation material from the flow of the gases that come from burning high-temperature reactor. This is lead to spontaneous combustion of volatile (tsv ~ 200 °C), spent at pyrolys lignins. For one scheme to the burner is installed to the camera the unloading of the finished material is pyrolyses, or "black" lime [3].

Additionally, in order to increase the technological flexibility offered technological scheme, while conducting experiments changed the direction of the flow of high-temperature gaseous products. In their view, the workspace-temperature reactor isolate primary carbon containing mixture of waste and dust waste lime obtained research party black lime, "which contains 82.4% CaO, 11.3% and 5.4% SiO₂. In another experiment, a modified scheme with the view of high-flow of gases from the reactor of the first level directly in the workspace-temperature reactor, dissociation of limestone deposits of Dokuchaev (the 8-10 mm) and the resulting material, which contains about 86.4% CaO. The implementation of these processes in a low temperature reactor does not require the additional use of natural gas as a fuel.

In separate experiments in industrial settings stored in the pyrogases, off, fed by low-temperature reactor, where were spent pyrolysis lignins via burner low pressure, additionally installed in the loading or unloading of high-temperature ovens in right-or against flow. The most stable work of this extra device installed burner characteristic variant view pyrogases upstream of the burnt material when installing the main gas burner on the opposite side of the furnace in the loading of a mixture of original components.

Additionally, in the study of high-temperature roasting on industrial furnace was installed nextly. In contact pyrogases with warmed to > 800 °C f oven went on their spontaneous combustion. Burning

gaseous volatile happening, until the zone of burning material, which is ensured a minimum of their content in the finished product. In the low stram with two located on opposite ends of the oven burners installed in the instability of the camera, a plume that formed during the combustion of gas-air mixture. This helps in a periodic isolation of the latter from the edge of the nozzle burner that apparently caused by exposure to the oncoming flow of gaseous products. When replacing the burner type diffuser for injection achieved steady combustion-gas mixture with a maximum possible stabilization of its combustion. This led to significant and turbolysation air-gas's (flooded turbulent Jet) that accelerates the process and the completeness of combustion gas.

Increase the effectiveness of the proposed scheme of heat treatment of a number of industrial waste at its industrial implementation, can be reached at maximum possible synchronization processes in two reactors. This can be accomplished on the basis of the control of in them such properties as detente in the loading Chambers, temperature, composition and quantity of gas (the ratio C/CO_2) gases, and the cost of mixtures of components at the entrance in the reactors.

It is established that the use of thermal energy high-temperature combustion products of volatile, such that are formed in the reactor of the first level, allows you to conduct a full process of low-temperature pyrolysis of waste products of vegetable origin and get a number of materials with high content of pyrocarbon. The use of low-flow pyrogases ($25 \div 30\% CO$, $15 \div 17\% CH_4$, $\sim 50\% H_2$ and $2 \div 4\% CO_2$) spent in the reactor of the second level allows using them the fuel component of secondary energy as an alternative source of fuel, significantly,

up to 25%, reduce the consumption of fuel gas in the process of obtaining materials in the reactor of the first level. The resulting effect of lowering the costs of natural gas toward the work of the unit to avtogenного mode. Practically, taking into account the heat, the total savings of gaseous fuels by firing a number of industrial waste, including heat of combustion of own pyrogases in high-temperature reactor, is about 80%. Use of natural gas in this case is intended only for removal of the original moisture from a mixture of components.

The implementation of two-level technological scheme of obtaining materials to a wide range of properties and allowed to more fully realize the secondary power potential of low- and high-temperature gases. Parallel in the two units high and low-temperature pyrolysis of waste vegetable origin gives the possibility to simultaneously receive slag forming materials purpose in the reactor of the first level and carbon material with high reaction-replacement and calorific and two types of lime-"black" on the basis of two industrial waste and lumpy after calcination of limestone in the reactor.

Conclusions. Application of the developed scheme of obtaining materials purpose of waste production in industrial scale will allow the maximum degree to use their mineral and energy potentials (fuel and thermal component), with a slight level of expenses for the preparation of waste and holding their discharge of thermal processing. The use of the obtained material from a wide range of preset properties and destination in main processes of ferrous metal producers will dispose of a number of industrial waste and to improve the ecology of the environment.

Reference

1. A.P. Meshalkin, V.Vlasenko, V.P. Kamkin. The development of slag forming in steel making technological using, prepared due to wastes. Regional intercollegiate scientific papers "system technology", 2011. -issue 3(74). – P. 3-9. – Dnipropetrovsk.
2. Meshalkin A.P., Kolbin N.A., Grishin A. [etc.] energy-efficient technicians and use of powdery material specified properties in the steel industry/Bulletin "Black metalurgy".-2009.-76-78
3. Patent for investment of Ukraine, no. 95743 luminophore obtaining complex carbon containing slag forming materials of a different using /Kamkina I.V., Meshalkin A.P., Stovba Y.V., Hop v.v.-2011. -Newsletter. No. 9.
4. Steel production technology basics: textbook for high schools. /Povolotsky D.J. 5th, 2 Ed., Corr. And additional. -Chelyabinsk: IZD-vo Susu, 2004.-191 s.
5. A.s. No. 1,598,314 SU. Line retrieve insulating mixture for liquid steel/Ni Vinichenko, A.U. Bondar, V.M. Chirinciuc, A.P. Meshalkin. -1990
6. A. c. SU 1,474,118. Way to obtain lime. N. Vinichenko, O. L. Kostelov, A.P. Meshalkin, K. Rochnyak. - 1989

Article has arrived on January 16, 2015

A.Velichko, Du Yunshen, M. Gasik *

Influence of alkaline aluminosilicate –pegmatite on properties of slags and decline of losses of alloy at smelting ferro-alloy silicon manganese

The results of theoretical and experimental researches of influence of oxides of the alkaline metals introduced in a charge by pegmatite are analysed, on viscosity of slags at smelting of manganese ferro-alloys. The data of industrial pilot batches ferrosilico manganese with the introduction of the charge pegmatite, confirmed by loss reduction of manganese, silicon and increase technical and economic indicators of smelting ferrosilicon for medium-carbon ferromanganese.

Проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния оксидов щелочных металлов, привнесенных в шихту пегматитом, на вязкость шлаков при выплавке марганцевых ферросплавов. Проанализированы данные опытных промышленных плавов ферросиликомарганца с вводом в шихту пегматита, подтверждено снижение потерь марганца, кремния и повышение технико-экономических показателей выплавки ферросиликомарганца для получения среднеуглеродистого ферромарганца.

Проаналізовані результати теоретичних та експериментальних досліджень впливу оксидів лужних металів, привнесених у шихту пегматитом, на в'язкість шлаків при виплавці марганцевих феросплавів. Проаналізовані данні дослідних промислових плавів феросілікомарганцю з вводом в шихту пегматиту, підтверджено зниження втрат марганцю, кремнію та підвищення техніко-економічних показників виплавки феросілікомарганцю для отримання середньо вуглецевого феромарганцю.

Introduction. Ferrosilicomanganese most large-tonnage from the group of manganese ferroalloys. This alloy is widely used for reducing and doping steel produced in a BOF and electric furnace, as well as cast iron and steel industry. A certain amount of ferrosilicon is used as a reducing agent liquid manganese oxide concentrates in the smelting of medium-carbon ferromanganese [1, 2]. According to acting technology ferrosilicomanganese (UNSS 3548-97) it melted in electric arc furnaces type RPZ-63, RPG-63 using in the charge of agglomerate manganese, quartz and coke fines [1]. Ferroalloy Smelting being a continuous process. The charge goes into the bath furnace tubes, and furnace products recovery processes - ferroalloys and slag discharged through a notch in the bucket lined with overflow slag in cascade installed steel skimmer.

One of the peculiarities of the technology of smelting ferrosilicon is a great multiplicity of slag. Coefficient multiplicity slag depending on the quality of manganese agglomerate can vary 1,2 – 1,4 [1]. Slag is characterized by high SiO_2 content, close to the saturated state on the silica $a_{\text{SiO}_2} \approx 1$. differ a high viscosity. To create a the thermodynamic conditions of reducing oxides of manganese and silicon, and particle sedimentation of the liquid phase Mn(Fe)-Si-C through a thick layer of slag in the bath furnace ($\approx 0,8\text{m}$) to the sinter mix is added during sintering agglomerate manganese carbonate concentrate, which is accompanied by an increase of the CaO content in the agglomerate, and hence in the furnace slag. Thus the main sinter (% CaO + % MgO) / % SiO_2 is 0,31-0,4.

High levels of the existing technology of smelting ferrosilicon achieved through the development and implementation at all stages of the innovation through technology: sintering, smelting, release the casting alloy and slag dump fractionation. However, during the entire period of time since the development of the production of ferrosilicon in powerful ore regenerative electric furnaces has changed little remained measure to reduce losses ferrosilicomanganese with waste furnace slag in the form of so-called "Korol'kov" of various sizes remaining in the slag due not settled "drops" at release metal and slag from the furnace, slag from the receiving transfusions lined ladle in a steel skimmer. The waste slag containing slagging (about metalized) relatively large fraction of ferrosilicon manganese with various technological origin (thickening of the slag in the ladle sand waste in the mechanized casting alloy, etc.). This kind of "inclusion" is extracted from the scattered and crushed slag separation method, developed and industrial development for the first time in the NFP Ph.D. V.S.Kutsinym [3]. On the site slag processing is established two industrial module of the ISS / T1 separation (isolation) proshlakovanny (prometallizirovanny) fraction 20-40 mm. It provides for the construction of two more modules for the separation of slag fractions 10-2- and 40-70 mm. Unfortunately, after the separation of the slag inclusions remain alloy ("blood oranges"), the number of which, as shown by the results of studies can be reduced in the course of smelting slags with lower viscosity.

*Velichko Aleksander, rector NMetAU, Corresponding Member of the National Academy of Science of Ukraine, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor;
Du Yunshen, PhD student NMetAU,
Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.
Reviewer Kamkina Ludmila, dean of NMetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor/

Theoretical background reduce losses "kinglets" ferrosilicomanganese with waste slag

The results of laboratory and experimental and industrial experiments, it was confirmed the position that a more complete precipitation of particles (droplets of liquid "kinglets") ferrosilicomanganese in the reactions in the furnace and the slag in the production of the bucket and bowl slag can be achieved at a lower viscosity of slag. It is obvious that the deposition rate of the metal phase in the slag increases with temperature. However, the temperature in each stage production scheme ferrosilicomanganese deposition conditions accompanied by deterioration due to lower temperature and increasing the viscosity of the slag. Speed of movement of fluid inclusions is determined, apart from the temperature, a number of interrelated parameters, such as: the viscosity and density of the alloy and slag size liquid precipitating alloy particles and ferrosilicomanganese surface tension, interfacial tensions in the system metal - slag.

A.I.Kozin O.S.Bobkova and [4] analyzed flow processes (deposition) drops in liquid media of different densities. Depending on what kind of system properties "droplet - liquid medium" is braking of precipitation of the liquid phase of the metal in the slag melt (bulk or surface) must be different methods of influence on a system of "fusion-dross".

Revealing depending on the rate of deposition of liquid inclusions (alloy) in a liquid medium oxide melt (slag) presents considerable difficulties in studying the impact of a single property without changing the other. An example would be the relationship of viscosity (η) and electrical conductivity (χ), which for the actual composition of the slag melt ferrosilicomanganese shown below [1, 5].

$$\eta \cdot \chi_{\text{Mn}_{0.17}} = (4,98 - 0,0024T) \cdot 10^{-5} T^2 \quad (1573 \div 1927 \text{ K})$$

In the mathematical expression both values viscosity and interconnected electrical resistance ($\eta \cdot \chi = \text{const}$). Therefore the study of the impact of, for example, the temperature on the viscosity of the medium should be taken into account and change its conductivity.

Mathematical expressions for computing speed particle motion of the liquid phase in a liquid medium

The available in literary sources quantitative depending on particle deposition in metallurgical systems are approximate, theoretically and experimentally grounded enough not always confirmed [4].

If the viscosity of the internal fluid does not exceed significantly the viscosity of the liquid outer medium (small liquid droplets) to calculate the precipitation rate formula used Rybczynskogo-Adamarah):

$$V = \frac{2(\rho^1 - \rho)qr^2}{3\eta} \cdot \frac{\eta + \eta^1}{2\eta + 3\eta^1}, \quad (A)$$

where ρ^1 - density drops; (ferrosilicon)

ρ - density of the medium; (slag)

η^1 - viscosity drops; (ferrosilicon)

η - viscosity of the medium; (slag);

r - radius of the drop; (slag).

To calculate the falling speed of large droplets ($Re > 1$), formula Rybchyn'sky - Adamara not applicable, because the precipitation liquid particles (droplets) experience deformation under the action of gravity and additional resistance to environment [4]. When calculating the rate of drop of large drops calculations should be carried out as V.G.Levicha formula [6] below:

$$V = \sqrt{\frac{2(\rho - \rho^1)qr}{3K_f \rho}}, \quad (B)$$

where r - radius of the particle; K_f - coefficient of resistance of the medium.

Critically evaluate the formulas for calculating the deposition rate (A) and fall (B) of the liquid phase in the liquid (slag) environment, the authors of [4] noted that in the derivation of these formulas is assumed that "adsorbtsiya - desorption of surface-active and inactive impurities at the interface of the two phases is absent, that change the surface tension of the oxide phase is not critical role and etc.

x) similarity criteria Reynolds $Re = (\rho v l) \mu$, where ρ - density of matter,

v - speed, l - linear dimension, μ - the kinematic viscosity is η/ρ .

Ignores any possible coagulation of the drops during their depositions, as well as being that at the interface with a medium droplet interfacial tension will change and can lead to "deformations" drop and change in velocity.

To move large drops in liquid media V.G.Levichem [6] derived a formula:

$$V = \sqrt{\frac{4\rho^1 \cdot q \cdot \sigma}{K_f \rho^2}}, \quad (C)$$

where the speed does not depend on the droplet size and its density is a function ρ^1 , fluid density ρ and surface tension σ .

For quantitative estimation the influence of viscosity and surface tension on σ droplet velocity authors [4] precision experiments conducted using various organic substances, using a transparent columns and other. singularities apparatus. Unfortunately, to use this method to establish the dependence of the rate of deposition of liquid metal particles (ferrosilicon manganese, etc. alloys) in oxide (slag) melts experimentally in real metallurgical slag-metal systems is practically impossible.

The deposition rate (incidence) of liquid alloy particles in the gas medium under isothermal conditions.

B.F.Velichko et al. [7] The calculation method to determine the probability deposition rate (incidence) of liquid "kinglet" ferrosilicon furnace slag in the thickness of 0.8m. The temperature of the slag (alloy)

took 1600°C and dynamic viscosity results several studies equal to average $\eta_{\text{slag}} = 1,2 \text{ (H}\cdot\text{c)/}\mu$.

Alloy deposition rate was calculated by the formula: $V = 272,5 \left[r^2 (\rho_{\text{Mn}_{\text{C}_{17}}} - \rho_{\text{slag}}) \right] / \eta_{\text{slag}}$,

where V - velocity sedimentation "kinglet" liquid alloy m / s;

r - radius of the alloy particles. m;

$\rho_{\text{Mn}_{\text{C}_{17}}}$ and ρ_{slag} - the density of the molten alloy and slag, respectively, kg/m³.

Calculations made by the authors to a number of assumptions, excluding alloy surface tension and interfacial tension in the system metal - slag. The calculated values of the speed of precipitation (drop) of liquid "drop" (the spherical volume of the alloy particles) in the liquid slag medium only indirectly confirms that the deposition rate (falling) "drops" the higher, the greater the radius, the difference in density of the alloy and the slag and lower the viscosity of the slag.

However, the results of calculation of parameters of the deposition of liquid particles and, above all, the time of deposition, to be seen as a fundamentally important proof of the need to find an effective way to control the viscosity of molten slag smelting of manganese ferroalloys.

The experimental batches used Eliseevsky pegmatite fields) [10]. Pegmatite had the following chemical composition (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₆	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
74-76	13-15	0,3-0,7	0,6-0,8	0,1-0,2	8-10

A feature of the mineral composition of the pegmatite deposits is that the alkaline aluminosilicate minerals weight of 63-65% free silica and quartz in the form of 35-37%.

Experienced melting with pegmatite stage smelting ferrosilicon held for 9 days. The results of the analysis of experimental heats smelting ferrosilicon brand SMn17 summarized in the table below.

Discussion of the results of experimental heats.

Analysis of the data summarized in the table shows that at a rate of 161 kg pegmatite to base a ton ferromanganese specific consumption of the raw components is reduced: manganese ore at 8.96%, 32.72% quartzite, coke fines 8.02%. Given the rate 161kg pegmatite, which included 75% SiO₂, consumption reduction of SiO₂ in charge received at 16.96%. Reduced specific energy consumption also at 5.91%. The content of oxides% Na₂O + K₂O in the slag by the current technology, it was 3.9% and 6.2% experienced, i.e. It increased by 2.3%.

According to the data petrographic studies the amount of "kinglets" experienced in the waste slag heats reduced several times.

The silicon content of ferromanganese by the current technology was within 17,6-17,8% by experimental 19,0-19,3%.

To study the influence of factors on the intensification of the reduction of oxides of

Pilot-scale experiments on the effect on the pegmatite the viscosity of the slag, the rate and extent of recovery of charge materials in the smelting ferrosilicon

The technology involves the use of ferrosilicon manganese smelting in charge of manganese sinter basicity (%CaO + % MgO) / (%SiO₂) within 0,39-0,4 quartz and coke fines. In retrospect, this is mainly achieved using limestone or dolomite flux. Over time, these fluxing additives were replaced with manganese carbonate concentrate which is introduced into the sinter mix. The objective of further reducing the specific consumption of the raw materials, electricity, as well as the loss of manganese with waste slag in the form of manganese oxide, and the "wrens" ferrosilicomanganese continues to be relevant. One of the ways to reduce the viscosity of slag and smelting Ferroussilicomanganese improve performance, including by reducing the losses of the alloy in the form of blood oranges with waste slag is to reduce viscosity by increasing the content of oxides in slag Na₂O+K₂O [8]. Along with liquefaction these oxides are likely to intensify the process of catalytic reduction of oxides with coke, which distinguishes them from the use of the use of thinning the slag oxides CaO и MgO [9].

manganese and silicon carried out laboratory experiments to identify features of kinetic regularities the process to participate in the charge of the pegmatite. The experiments were conducted in a Tamman furnace in graphite crucibles. On curved lines "of weight loss - time" is calculated the degree of recovery. Taken as 100% theoretical degree of recovery of manganese, and weight reduction is going on there due to the formation of CO. During each experiment, for 40 minutes. degree of reduction of the charge to the pegmatite in the amount of 10%, amounted to 85.3%, and an experienced, 75.5%.

Based on the general provisions of the physico-chemical theory of metallurgical processes, it can be assumed that the increase in the speed and extent of recovery charge with pegmatite due to the influence of sodium and potassium cations to disintegration oxygen complexes on the surface of activated carbon reducing these metals.

In the experiments [10] recovery of manganese concentrates used coke from the gas clean coal and cokes promoted additives 2%Na₂O+2%K₂O. Revealed that the coke obtained from the alkali metal oxides is wetted better melts manganese concentrates and significantly accelerates recovery of manganese oxides than conventional coke. Experienced cokes, activated Na₂O+K₂O, they have a well-developed porosity, which also has an impact on the acceleration of regenerative processes.

Table - Comparative technical and economic indicators of smelting ferrosilicon MnS17 of existing and experimental techniques with pegmatite

Indicators	behind experience campaign		
	acting technology	experienced technology	% changes
Number of days of operation of the furnace	9,0	9,0	
Furnace productivity, baz.t / night	96,0	102,3	- 6,16
The average manganese content in the raw material, %	43,91	43,87	-
Specific consumption of the raw materials, manganese ore kg / baz.t	1885	1730	- 8,96
quartzite	382	257	- 32,72
coke	454	420	8,02
limestone	43	-	-
pegmatite	-	161	-
Specific energy consumption, kWh / baz.t	4060	3820	- 5,91
The average composition of the slag, %			
MnO	21,2	22,2	- 4,72
SiO ₂	50,3	48,6	- 3,38
CaO	13,5	11,7	- 13,33
MgO	2,2	1,0	54,55
Al ₂ O ₃	8,5	10,2	+ 20,0
Na ₂ O+K ₂ O	3,9	6,2	+ 58,7
Basicity of the slag $(\%CaO + \%MgO) / \%SiO_2$	0,33	0,26	- 21,21
Basicity of the slag $\frac{\%Na_2O + \%MgO + \%Na_2O + \%K_2O}{\%SiO_2}$	0,39	0,388	-
Relationships in the slag $\frac{\%Na_2O + \%K_2O}{\%SiO_2}$	0,078	0,128	
Multiplicity of slag	1,03	0,93	- 9,71
Removing the elements in the alloy, %			
Mn	73,1	79,3	8,48
Si	43,8	48,4	10,50
P	80,8	88,1	9,03

Thus, in contrast to the widely used in metallurgical processes fluidifying (eg fluorspar) pegmatite not only helps to reduce the viscosity of the slag and, as a consequence, reduction of losses ferrosilicomanganese with waste slag, but, just as importantly, it activates the processes of recovery of manganese and silicon. Ultimately pegmatite, the charge increases the economic efficiency of the smelting Ferrousilicomanganese used, as noted above, and as a reductant for smelting medium-carbon ferromanganese.

Conclusions.

The generalization and analysis of the most modern technology of large-scale smelting of manganese ferroalloys in the group - ferrosilicon manganese, marked by the novelty developed and introduced into production at the stage of processing of depleted furnace slag recovery techniques metallokontsentrata (proshlakovannyh,

prometallizirovannyh slag metal fractions), which reduces the deadweight loss ferrosilicomanganese with waste slag used in the construction industry.

Analyzed data on the effect of viscosity oxide (slag) melts at the rate of deposition of liquid "drops" of the alloy in a liquid medium (slag). The attention that in order to increase the rate of deposition formed in the bath furnace reconstituted alloy must be found suitable for industrial practice methods and materials to liquefy the slag given allowable change its conductivity.

Developed and conducted in an industrial furnace technology for smelting ferrosilicon using batch pegmatite - alkali aluminosilicate. It has been established that the introduction of the charge pegmatite, intensifies the regenerative processes in the furnace, reduces the viscosity of slag and waste alloy waste slag.

Reference

1. Gasik M.I. Manganese. - M.: Metallurgy. - 1992. - 608 p.
2. Velichko A.G., Du. Yunshen, Gasik M.I. The study of thermodynamics recovery silico manganese oxide in the preparation of medium-carbon ferromanganese. // Metallurgical and mining industry. 2015, № 4. - pp 34-37.
3. Kutsin V.S., Olshansky V.I., Filippov I.I., Dedov Y.B. The introduction of technological separation slag Nikopol Ferroalloy Plant / Skye-metallurgical and mining industry. - 2010 - 6 - P. 41-43.

4. Kozin A.I., Bobkov O.S. On the question of the droplets in liquid media // Theodence of metallurgical processes. Proceedings of the World Cup CRI them. I.P.Bardina. Institute of the new metallurgical technology. Issue 74. M.: Metallurgy. 1971. - P. 61-67.
5. Gasik M.I., Zubanov V.T., Polyakov O.I. On the application of the fundamental relations to the calculation of the properties of the metal oxide and ferro-alloy melts // Intensification elektroferrosplavnyh processes and improve product quality. Dnepropetrovsk: Promin. 1985. - P. 17-18.
6. Levin V.G. Physico-chemical hydrodynamics. M.: Fizmatgiz. 1959 - 393 p.
7. Velichko B.F., G. Weaver, Lyubarets I.I. pockets ES Reduction of losses of metal from slag in the smelting of manganese ferroalloys // Steel, 1983, - № 5. - S. 8-9.
8. G. Weaver, Kucher A.G., Gasik M.I. Influence of alkali metal oxides in the slag viscosity at melt silicomanganese // Proceedings of the universities. Ferrous metallurgy. 1976. - № 10. - S. 68-69.
9. G. Weaver, Kucher A.G., Gasik M.I. Influence of alkali metal oxide additives on the kinetics of recovery of manganese and silicon in the smelting of silico-manganese. // Abstracts of the Second Republican Scientific Conference ferrosplavschikov Ukraine. May 1975. Dnepropetrovsk, DMetl. 1975. - P. 12-13.
10. Gasik M.I., Kucher A.G., G. Weaver Investigation of the process of smelting silikomanganese using batch pegmatite // regenerative processes in the production of ferroalloys. -. Science, 1977. - C., 192-195.

Article has arrived on January 19, 2015

UDC 544.312:544.35:669-404:669.1

A. Revenko, O. Revenko *

The entropy of components of metallurgical melts

Presented by clarifying existing provisions of the theoretical component of the entropy of perfect solutions, which include steel melts. The results are set to improve the accuracy of thermodynamic calculations heterogeneous pyrometallurgical processes.

Представлено уточнение существующих теоретических положений об энтропии компонентов совершенных растворов, к которым относятся металлургические расплавы. Полученные результаты имеют значение для повышения точности термодинамических расчетов гетерогенных пирометаллургических процессов.

Представлено уточнення існуючих теоретичних положень про ентропію компонентів досконалих розчинів, до яких відносяться металургійні сплави. Отримані результати мають значення для підвищення точності термодинамічних розрахунків гетерогенних пірометалургійних процесів.

Discussion of the results of experimental heats.

To metallurgical melts are pertaining liquid oxide slags and metal alloys of technological processes of production of cast-iron and a steel. As it is known, the thermodynamics is considering the metallurgical

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_n A_n = \alpha_1 [A_1] + \alpha_2 [A_2] + \dots + \alpha_n [A_n], \quad (1)$$

where $A_1, A_2, \dots, A_n$ - it is the set of simple substances in an initial pure condition; $[A_1], [A_2], \dots, [A_n]$ - it is the set of components of a solution; $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ - it is the stoichiometric

$$M_{A1} = M_{[A1]} = M_{\Sigma A1}; M_{A2} = M_{[A2]} = M_{\Sigma A2}; \dots; M_{An} = M_{[An]} = M_{\Sigma An}; \quad (2)$$

$$M_{A1} + M_{A2} + \dots + M_{An} = M_{[A1]} + M_{[A2]} + \dots + M_{[An]} = \sum_{n=1}^N M_{[An]} = M_X, \quad (3)$$

where $M_{A1}, M_{A2}, \dots, M_{An}$ - it is the quantities of the simple substances in an initial condition, [mol]; $M_{[A1]}, M_{[A2]}, \dots, M_{[An]}$ - it is the quantities of the substances in solution X , mol;

$M_{\Sigma A1}, M_{\Sigma A2}, \dots, M_{\Sigma An}$ - it is the total quantities of the substances in an initial condition and in solution

$$g_{A1} = (M_{A1} / M_{\Sigma A1}) = 1; g_{A2} = (M_{A2} / M_{\Sigma A2}) = 1; \dots; g_{An} = (M_{An} / M_{\Sigma An}) = 1. \quad (4)$$

The molar concentrations of parts N of the substances in solution X ($g_{[A1]}, g_{[A2]}, \dots, g_{[An]}$) can be presented in a view:

$$g_{[A1]} = (M_{[A1]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[A1]} / M_X; g_{[A2]} = (M_{[A2]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[A2]} / M_X; \dots; g_{[An]} = (M_{[An]} / \sum_{n=1}^N M_{[An]}) = M_{[An]} / M_X. \quad (5)$$

The expression for the constant of equilibrium (K_g) of process (1) of the formation of solution X with taking into account (4) will have of the view:

oxide slags, metal alloys and the others is concentrated liquids as perfect solutions.

The formation of a solution from of simple substances is possible to present generally by the equation:

coefficients with which substances participate in solution formation.

Quantities of the simple substances, which are forming some solution X , are submit to the following proportions:

X , mol; $\sum_{n=1}^N M_{[An]}$ - it is the sum of quantities of the substances in solution X , mol;

M_X - it is the quantity of the solution X , mol.

The molar concentrations of parts of the simple substances in an initial condition ($g_{A1}, g_{A2}, \dots, g_{An}$) are presented as:

*Revenko Aleksander, PhD, associate professor KMI KTU,

Revenko Olga, student of NMetAU.

Reviewer Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

$$K_g = (g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n}) / (g_{A1}^{\alpha_1} \cdot g_{A2}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{An}^{\alpha_n}) = g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n} = \prod_{n=1}^N g_{[An]}^{\alpha_n} \quad (6)$$

The taking the logarithm of this expression is giving:

$$\ln K_g = \ln \prod_{n=1}^N g_{[An]}^{\alpha_n} = \ln(g_{[A1]}^{\alpha_1} \cdot g_{[A2]}^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot g_{[An]}^{\alpha_n}) = \alpha_1 \ln g_{[A1]} + \alpha_2 \ln g_{[A2]} + \dots + \alpha_n \ln g_{[An]} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} \quad (7)$$

The change of enthalpy at formation of a solution for process (1) is being defined by expression:

$$\Delta H_{cm} = \Delta G_{cm} + T \Delta S_{cm}, \quad (8)$$

where ΔH_{cm} - it is the change of enthalpy, J/mol;

ΔG_{cm} - it is the change of Gibbs energy, J/mol;

ΔS_{cm} - it is the change of entropy, J/(mol·K).

So as is being accepted for the constant of equilibrium for the partial pressures of gaseous components of working body

$$\ln K_g = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} = -\Delta G_{cm} / R_o T = -[\Delta S_{cm} - \Delta H_{cm} / T] / R_o \quad (11)$$

So as by definition for the perfect solutions $\Delta H_{cm} = 0$, then the expression (11) can be transformed to the view:

$$\ln K_g = \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} = \Delta S_{cm} / R_o, \quad (12)$$

from which follows:

$$\Delta S_{cm} = R_o \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]} \quad (13)$$

At the formation of a perfect solution the change of entropy ΔS_{cm} can be presented as total effect of bringing the parts of the changing of entropy which are connected with each component $\Delta S_{[An]}$:

$$\Delta S_{cm} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} = R_o \sum_{n=1}^N \alpha_n \ln g_{[An]}, \quad (14)$$

$$S_{cm} = \Delta S_{cm} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} \quad (16)$$

From expression (16) with taking into account (15) can conclude that some part of the full entropy is connected with each component of the perfect solution ($S_{[An]}^X$):

$$S_{[An]}^X = S_{An} + \Delta S_{[An]}. \quad (17)$$

From the statistical character of entropy the size ΔS_{cm} should be considered as the change of probabilities of thermodynamic states of the solution (ω) and of the components before mixing (ω_o):

$$\Delta S_{cm} = k \ln(\frac{\omega}{\omega_o}), \quad (18)$$

where k - it is the constant of Boltzman.

In connection with an invariance of volume of thermodynamic system at formation of a perfect solution the increase of probability is the consequence of exchange of places between the molecules of components of a solution. This increase of the probability of the thermodynamic state of the

$$\Delta G = -R_o T \ln K_p, \quad (9)$$

where ΔG - it is the change of Gibbs energy, J/mol; then for the solution which here is being considered, is tempting by analogy with (9) to accept

$$\Delta G_{cm} = -R_o T \ln K_g. \quad (10)$$

From the expressions (7) ... (10) are possible to receive:

from which follows:

$$\Delta S_{[An]} = R_o \ln g_{[An]}. \quad (15)$$

Because $\Delta H_{cm} = 0$, then the basic tendency of formation of a perfect solution is the way

of change of entropy S_{cm} . Therefore in this case

the size of entropy S_{cm} is not the additive size, which is depending only from the entropy of components of a solution in an initial condition (S_{An}) with taking into account them molar parts, but also has a component part ΔS_{cm} :

solution is corresponding to number of the possible permutations ($\overline{D}$) between molecules of components of a solution:

$$\overline{D} = \frac{\omega}{\omega_o}. \quad (19)$$

So as the molecules of the different components of the solution are various, then the number of the permutations is expressed by size:

$$\overline{D} = \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right), \quad (20)$$

where $[A_n]$ - in this case it is designating a number of molecules of component (n) of the solution ($n = 1, 2, \dots, N$).

However all molecules of each separate component are identical among themselves and at the change of their places among themselves do not arise the new states in the system. The number of such permutations at formation of a perfect solution is expressed by size:

$$\mathcal{D}'' = \prod_{n=1}^N ([A_n]!) \quad (21)$$

Then the total number of the possible states of this examining system is corresponding to size:

$$\Delta S_{cm} = -k \ln(\mathcal{D}''/\mathcal{D}') = -k \ln \left(\frac{\prod_{n=1}^N ([A_n]!)}{\left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right)} \right) = -k \left(\ln \left(\prod_{n=1}^N ([A_n]!) \right) - \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right) \right) \quad (23)$$

Further we will transform the values $\mathcal{D}'$ and $\mathcal{D}''$. The size $\mathcal{D}''$ we will present in the view:

$$\ln \left(\prod_{n=1}^N ([A_n]!) \right) = \ln([A_1]! [A_2]! \dots [A_n]!) = \ln([A_1]!) + \ln([A_2]!) + \dots + \ln([A_n]!) \quad (24)$$

With using of the formula of Stirling ($\ln(Y!) = Y \ln Y - Y$) to the expression (24) is possible to receive:

$$\ln([A_n]!) = [A_n] \ln [A_n] - [A_n], \quad (25)$$

and also:

$$\ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right) = \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) - \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) = \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right)^{\left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right)} - \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) \quad (26)$$

As a result the expression (24) will have the following view:

$$\ln \left(\prod_{n=1}^N ([A_n]!) \right) = \sum_{n=1}^N ([A_n] \ln [A_n] - [A_n]) = \sum_{n=1}^N (\ln [A_n]^{[A_n]} - [A_n]) \quad (27)$$

With taking into account (27) and (26) the expression (23) will be transformed to the view:

$$\Delta S_{cm} = -k \left(\ln([A_1]^{[A_1]} [A_2]^{[A_2]} \dots [A_n]^{[A_n]}) - \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right)^{\left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right)} + \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right) \right) \quad (28)$$

By transforming in (28) the similar components is possible to pass to the view:

$$\Delta S_{cm} = -k ([A_1] \ln [A_1] + [A_2] \ln [A_2] + \dots + [A_n] \ln [A_n] - \sum_{n=1}^N [A_n] \ln \left(\sum_{n=1}^N [A_n] \right)) \quad (29)$$

By using the number of Avogadro (N_A, mol^{-1}) is possible to go from the numbers of the molecules of components in the solution to the quantities of components in the solution:

$$[A_n] = N_A M_{[An]} \quad (30)$$

By this the expression (29) will be transformed to the view:

$$\Delta S_{cm} = -k N_A (M_{[1]} \ln N_A M_{[1]} + M_{[2]} \ln N_A M_{[2]} + \dots + M_{[An]} \ln N_A M_{[An]} - \sum_{n=1}^N M_{[An]} \ln (N_A \sum_{n=1}^N M_{[An]})) = -R_o \sum_{n=1}^N \frac{M_{[An]}}{\sum_{n=1}^N M_{[An]}} \ln \frac{N_A M_{[An]}}{N_A \sum_{n=1}^N M_{[An]}} = -R_o \sum_{n=1}^N \frac{M_{[An]}}{M_X} \ln \frac{M_{[An]}}{M_X}, \quad (31)$$

where $R_o = k N_A$ - it is the universal gas constant, J/(mol·K).

According to (3) and (5) is possible (31) to express through the molar concentrations of parts:

$$S_{cm} = \Delta S_{cm} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \Delta S_{[An]} + \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} = \sum_{n=1}^N g_{[An]} S_{An} - R_o \sum_{n=1}^N g_{[An]} \ln g_{[An]} = \sum_{n=1}^N g_{[An]} (S_{An} - R_o \ln g_{[An]}) \quad (33)$$

From expression (33) follows, that for a component $[A_n]$ change of its entropy $\Delta S_{[An]}$ at formation of a perfect solution corresponds:

$$\Delta S_{[An]} = -R_o \ln g_{[An]}. \quad (34)$$

Comparing expressions (34) and (15) is possible to conclude, that the absolute size $\Delta S_{[An]}$ has changed the sign. Considering properties of size $g_{[An]}$ is necessary to notice, that the range of its

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}' / \mathcal{D}'' = \left(\sum_{n=1}^N [A_n]! \right) / \prod_{n=1}^N ([A_n]!) \quad (22)$$

Expression (18) with taking into account (19) ... (22) is possible to present in a view:

12) - (16) and (32) is possible to receive:

numerical values settles down an interval $[0, \dots, 1]$. Thus numerical values of a logarithm of size $g_{[An]} \leq 0$. Therefore in the formula (15) size $\Delta S_{[An]}$ is especially negative, and in the formula (34) - especially positive and testifies, that at formation of a perfect solution full entropy of components ($S_{[An]}^X$) becomes more than their entropy in an initial status:

$$S_{[An]}^X = S_{An} + \Delta S_{[An]} = S_{An} - R_o \ln g_{[An]}. \quad (35)$$

Thus, expression (35) will be coordinated with existing theoretical positions of understanding of fundamental concept of entropy.

Perfect solutions are formed by components which possess affinity of properties, without thermal effect and without volume change. At calorimetric measurements the entropy (dS) is considered as size of the relation of quantity of brought heat (δQ) to absolute temperature (T) of system:

$$dS = \delta Q / T. \quad (36)$$

Brought to system warmly in generally is spent for increase in internal energy (dU) of system and fulfilment of work (dW). By this a change of internal energy of system is being defined by multiplication of its heat capacity (C_v) on the change of temperature (dT):

$$dU = C_v dT. \quad (37)$$

The size of the work, which was made by the system, in this case is expressed by multiplication of the pressure (p) on the change of volume (dV):

$$dW = p dV. \quad (38)$$

Then:

$$\delta Q = dU + dW = C_v dT + p dV. \quad (39)$$

So as at formation of the perfect solution is $dV = 0$, then $\delta Q = C_v dT$ and, hence:

$$dS = \delta Q / T = C_v dT / T. \quad (40)$$

Whence is possible to receive:

$$\frac{dS}{dT} = C_v / T. \quad (41)$$

At the transition to the private derivatives for the entropy of components of the perfect solution, was received:

$$\frac{\partial S_{[An]}^X}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (S_{An} - R_o \ln g_{[An]}) = \frac{\partial S_{An}}{\partial T} = C_{vAn} / T. \quad (42)$$

At the transition to the standard conditions is possible to conclude that the size of entropy of components of a perfect solution will correspond to their standard values in an initial pure condition:

$$S_{An} = S_{An}^o. \quad (43)$$

Conclusions. Thus, the presented reasonings are making more precise the existing theoretical positions about the change of entropy of thermodynamic system at formation of perfect solutions, and also entropy of components of metallurgical melts, which are corresponding to physical and chemical model of perfect solutions, according to which it is caused by affinity of properties of their components, with flowing of processes without thermal effect and without change of volume of system. This so are detailed transformation of mathematical formulas are dictated by reasons of an exception of repetition of the discrepancies, which was admitted in [1, p. 103], [2, p.126], [3, p. 18-19]. The received results are important for increase of accuracy of thermodynamic calculations of equilibrium of the heterogeneous metallurgical processes at the high temperatures.

Reference

1. Zhuhovitskij A.A., Shvartsman L.A. Physical chemistry. - Textbook for institution of higher education. - The edition 3, processed and added. - M: Metallurgy, 1976.- 544 p.
2. Zhuhovitskij A.A., Shvartsman L.A. Physical chemistry. - Textbook for institution of higher education. - The edition 4, processed and added. - M: Metallurgy, 1987.- 688 p.
3. Application of the COMPUTER for thermodynamic calculations of metallurgical processes / G.B.Sinjarev, N.A.Vatolin, B.G.Trusov, G.K.Moiseyev. - M: The Science, 1982.- 264 p.

Article has arrived on November 25, 2014

UDC: 669.094.22: 669.26: 544.3

A.Grishin, V.Simonov, I.Shcheglova*

Thermodynamics and some features of kinetics of Cr_2O_3 complex reduction without melting

This work represents the results of thermodynamic analysis of carbothermic and gas-carbothermic reduction of Cr_2O_3 at the temperature, excluding charge melting. On the basis of the original method by calculation it was determined the temperature of transition from gas to complex chromium oxide reduction and the equilibrium composition of the gas phase of the reduction process at various conditions of its implementation. Ideas were proposed about the causes of non-compliance of the individual stages of kinetics to thermodynamic prerequisites of their development.

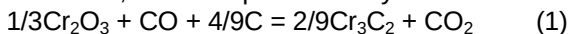
Представлены результаты термодинамического анализа углетермического и газово-углетермического восстановления Cr_2O_3 в области температур, исключающих расплавление шихты. На базе оригинальной методики расчетным путем определены температура перехода от газового к комплексному восстановлению оксида хрома и равновесный состав газовой фазы процесса восстановления при вариации условий реализации его. Выдвинуты представления о причинах несоответствия кинетических закономерностей отдельных звеньев процесса термодинамическим предпосылкам их развития.

Представлені результати термодинамічного аналізу вулетермічного та газово-вулетермічного відновлення Cr_2O_3 в межах температур, виключаючи розплавлення шихти. На базі оригінальної методики розрахунковим шляхом визначені температури переходу від газового до комплексного відновлення оксиду хрому та врівноваженого змісту газової фази процесу відновлення при варіації умов його реалізації. Видвинуті припущення про причини невідповідності кінетичних закономірностей окремих ланцюгів процесу термодинамічним перевагам їх розвитку.

Introduction. The prospect of chromium extraction from ore materials by gas-carbothermic reduction at moderate temperatures was shown by a number of studies by various authors [1-5]. However the technological implementation of this process requires further physico-chemical analysis an important component of which is a thermodynamic analysis of the reacting system.

Discussion of the results of experimental heats.

The first stage of gas-carbothermic Cr_2O_3 reduction with carbon monoxide, as well as by carbon alone, can be represented by reactions



To describe the level (1), the option was chosen, including the presence of C_{solid} in the equilibrium conditions.

The proposed system is formed by three components (C) and comprises four phases (F). It has, according to the phase rule: $V = C + 2 - F$, one degree of freedom (V). The equilibrium corresponds to a single, well-defined temperature (T_{eq}) when the pressure of carbonaceous gases ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$) is fixed. It can be defined by the equilibrium constants

$$\alpha = \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right) \cdot \exp\left(b_0 + \frac{b_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)\right],$$

where a_i and b_i - the numerical values for the coefficients in the expressions for the $\ln K$ temperature dependence for units (1) and (2) respectively. The

of reactions (1) and (2). The last of these can be represented as

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}}{K_1}, \quad \text{because} \quad K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

$$\text{So } P_{\text{CO}} = K_1 \cdot K_2$$

Representing equilibrium constant level (1) in the

form of $K_1 = \frac{(\alpha - P_{\text{CO}})}{P_{\text{CO}}}$ we obtain the relation

$$P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{(1 + K_1)}.$$

Equating the two expressions of P_{CO} , we obtain an equation that allows to calculate the thermodynamically well-founded temperature of the beginning of carbothermic or gas-carbothermic Cr_2O_3 reduction in the CO flow (T_{eq}):

$$\alpha = K_1 \cdot K_2 \cdot (1 + K_1) \quad (3)$$

It is possible to determine the value T_{eq} at different values of α by the equation shown before [6,7]

(4)

results of calculations performed by using the HSC Chemistry 5.1 program, are shown in table 1.

*Grishin Aleksandr, PhD, associate professor NMetAU,
Simonov Vitaliy, PhD, associate professor NMetAU,
Scheglova Irina, PhD, associate professor NMetAU.

Reviewer, Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

Table 1 - Thermodynamically allowed temperature of the beginning of carbothermic and complex Cr_2O_3 reduction

Type of reduction	$\alpha^*)$	$\beta^*)$	The temperature T_{eq} of recovery stages	
			$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$
Reduction by C_{solid} and with CO stream	1	-	1391,56	1581,42
	0.75	-	1372,63	1559,13
	0.5	-	1346,90	1528,86
	0.25	-	1304,81	1479,56
Complex reduction with H_2 participation	0.75	0.25	1372,55	1559,14
	0.5	0.5	1346,78	1528,83
	0.25	0.75	1304,89	1479,43

$^*) \alpha$ - the sum of the partial pressures of CO and CO_2 ;

$^*) \beta$ - the sum of the partial pressures of H_2 and H_2O .

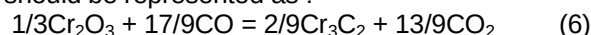
To determine the equilibrium composition of the gas phase in the reaction (1) at temperatures $T \leq T_{eq}$ is possible by using previously obtained relations $P_{\text{CO}} = \alpha / (1 + K_1)$ и $P_{\text{CO}_2} = \alpha - P_{\text{CO}}$.

To calculate the equilibrium of the reaction (2) we transform equilibrium constant K_2 as

$$K_2 = \frac{X^2}{(\alpha - X)}, \quad X^2 + K_2 \cdot X - K_2 \cdot \alpha = 0 \quad (5)$$

Figure 1 graphically illustrates a part of results obtained by calculations at variations in the level of α .

At temperatures exceeding T_{eq} free carbon is unstable and does not take part in equilibrium conditions in analyzed system. Therefore, the link (1) should be represented as :



The calculation of the equilibrium composition of the gas phase is carried out on the basis of the equation, derived by following changes:

$$K_6 = P_{\text{CO}_2}^{13/9} / P_{\text{CO}}^{17/9} = \frac{(\alpha - X)^{13/9}}{X^{17/9}}, \quad K_6^{9/13} = \frac{(\alpha - X)}{X^{17/13}}.$$

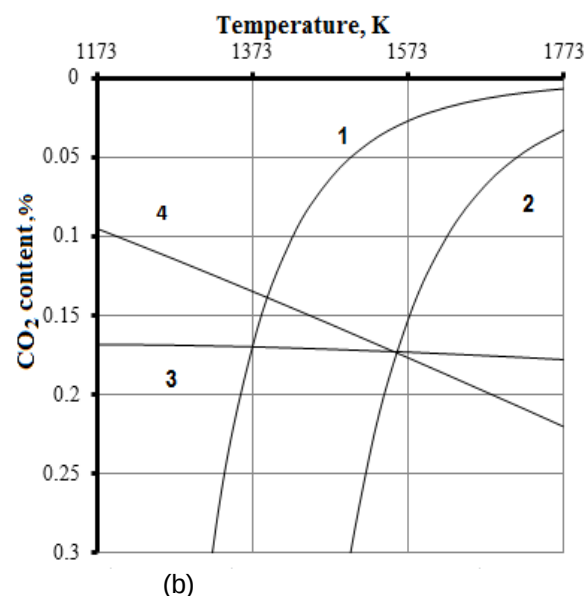
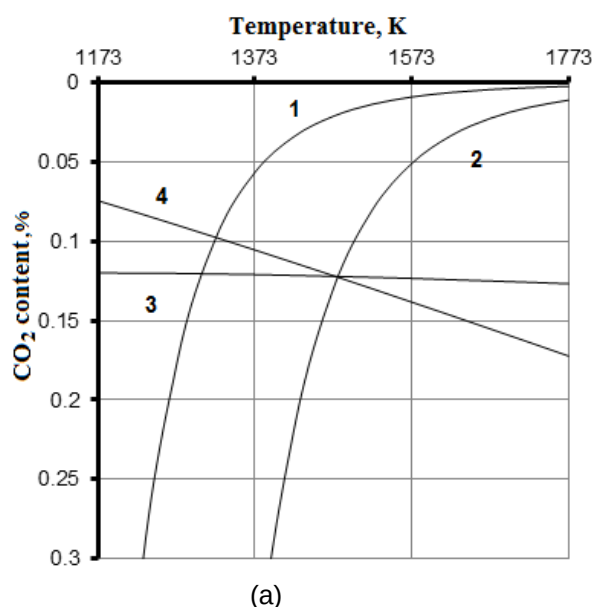


Figure 1 - Equilibrium composition of the gas phase in the Cr-O-C system at $\alpha = 0.25$ (a) and $\alpha = 0.75$ (b):
 1 - gasification of C_{solid} by carbon dioxide; 2 - gasification of Cr_3C_2 by carbon dioxide;
 3 - reduction of Cr_2O_3 to Cr_3C_2 ; 4 - reduction of Cr_2O_3 to Cr_7C_3 .

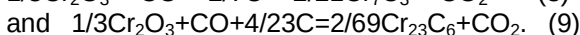
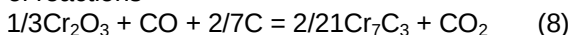
The equilibrium gas composition can be found on the basis of equation

$$X + K_8^{9/13} \cdot X^{17/13} - \alpha = 0 \quad (7)$$

The results of the calculation are shown in Figure 1.

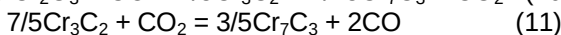
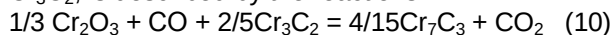
It should be noted that along with a stable carbide Cr_3C_2 a metastable carbides Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 also may be received. The initial temperature of the

possible formation of them were identified on the basis of reactions



They become 1413K and 1453K respectively at $\alpha=1$.

The beginning of the second stage of the process, when the reducing agent is a solid carbide Cr_3C_2 , is described by the reactions



The nature and the sequence of transformations, providing the possibility of determining of T_{eq} level under different α , do not differ from the previously received. Namely

$$K_{10} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \quad P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_{10}}.$$

$$K_{11} = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \quad \text{or} \quad K_{11} = P_{\text{CO}} / K_{10}$$

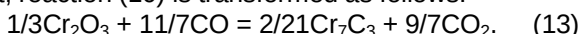
$$\text{Hence, } P_{\text{CO}} = K_{10} \cdot K_{11}.$$

Equating of two expressions of the equilibrium pressure of carbon monoxide in the estimated equation we get

$$\alpha = K_{10} \cdot K_{11} \cdot (1 + K_{10}) \quad (12)$$

The results of the calculation performed on the basis of the expression (4) with the appropriate adjustments, coefficients a_i -focusing and b_i , are shown in Table 1.

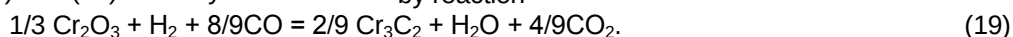
The equilibrium composition of the gas phase in the reaction (10) at $T \leq T_{eq}$ and reaction (11) at any desired temperature is determined on the base of the relationships given earlier in connection with the links (1) and (2). Since the temperature rise above T_{eq} results in the non-stability of Cr_3C_2 carbide and it acquires the properties of a solid reductant, reaction (10) is transformed as follows:



$$\alpha = \exp\left(B_0 + \frac{B_1}{T}\right) \cdot \exp\left(c_0 + \frac{c_1}{T}\right) \cdot \exp\left(d_0 + \frac{d_1}{T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(a_0 + \frac{a_1}{T}\right)\right], \quad (18)$$

where the indices c_i and d_i mean the numerical values of the corresponding indices of the temperature-dependences $\ln K = f(T)$. T_{eq} values founded at a various levels of α are shown in the table 1. They coincide with the previously obtained ones, because of the equilibrium of the totality of units including the reaction (1) and (2) is invariant at a fixed α value.

The equilibrium composition of the gas in analyzed system at T_{eq} most easily determined on the basis of the reactions (1) and (15). Namely



It is derived from independent reactions (6) and (16) that allows the following transformation:

$$K_{19} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}^{4/9}}{P_{\text{CO}}^{8/9}}; \quad \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = K_{19} \cdot \frac{P_{\text{CO}}^{8/9}}{P_{\text{CO}_2}^{4/9}} = A; \quad \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta - P_{\text{H}_2\text{O}}} = A, \quad \text{so } P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\beta \cdot A}{1 + A}$$

Using previously obtained values of P_{CO_2} and P_{CO} , as well as the temperature dependence of $\ln K_{19}$, we find the equilibrium values of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{H_2} at different

Representing the equilibrium constant for the last form

$$K_{13} = P_{\text{CO}_2}^{9/7} / P_{\text{CO}}^{11/7} = \frac{(\alpha - X)^{9/7}}{X^{11/7}}, \quad \text{we arrive to the}$$

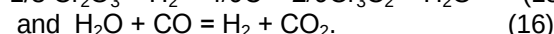
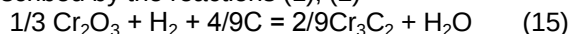
equation

$$X + K_{13}^{7/9} \cdot X^{11/9} - \alpha = 0 \quad (14)$$

where $X = P_{\text{CO}}$ and $(\alpha - X) = P_{\text{CO}_2}$.

The results of equilibrium calculation are illustrated by Fig.1.

The first stage of the complex chromium oxide reduction in the flow of H_2 or a mixture of H_2 - CO is described by the reactions (1), (2)



The last of them together with the link (2) adequately describe the steam gazification of C_{solid} , a feature of which is the formation of hydrogen in addition to the CO - CO_2 . The ratio of the equilibrium pressure of carbon mono- and dioxide depends on the temperature of stages, pressure and composition of the gas stream entering the workspace.

Temperature calculation of Cr_2O_3 reduction start (T_{eq}) with the participation of hydrogen is made, as before, at a total pressure of reactive gases $P_{\Sigma} = 1$ (in relative units) and designated $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \alpha$, $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \alpha = \beta$. The transformation undergone with equilibrium constant of reaction (16):

$$K_{16} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right) / \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) = \frac{K_1}{K_{15}} \quad \text{or} \quad K_1 = K_{15} \cdot K_{16}$$

Taking into account the previously obtained relation (3), we obtain the equation

$$\alpha = K_2 \cdot K_{15} \cdot K_{16} \cdot (1 + K_1) \quad (17)$$

It allows you to determine the temperature of the beginning of a complex Cr_2O_3 reduction by H_2 participation at the stage of carbide Cr_3C_2 formation:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\alpha - P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}}, \quad \text{so } P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + K_1},$$

$$K_{15} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{\beta - P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}} \quad \text{or} \quad P_{\text{H}_2} = \frac{\beta}{1 + K_{15}} = \frac{1 - \alpha}{1 + K_{15}}.$$

These equations allow to determine the equilibrium gas phase composition of reactions (1) and (15) at temperatures below T_{eq} .

In the field of high temperatures, where free carbon is unstable, the gas reduction unit is described by reaction

ratios of α / β and $P_{\Sigma} = 1$. The results of the calculations are shown in Figure 2.

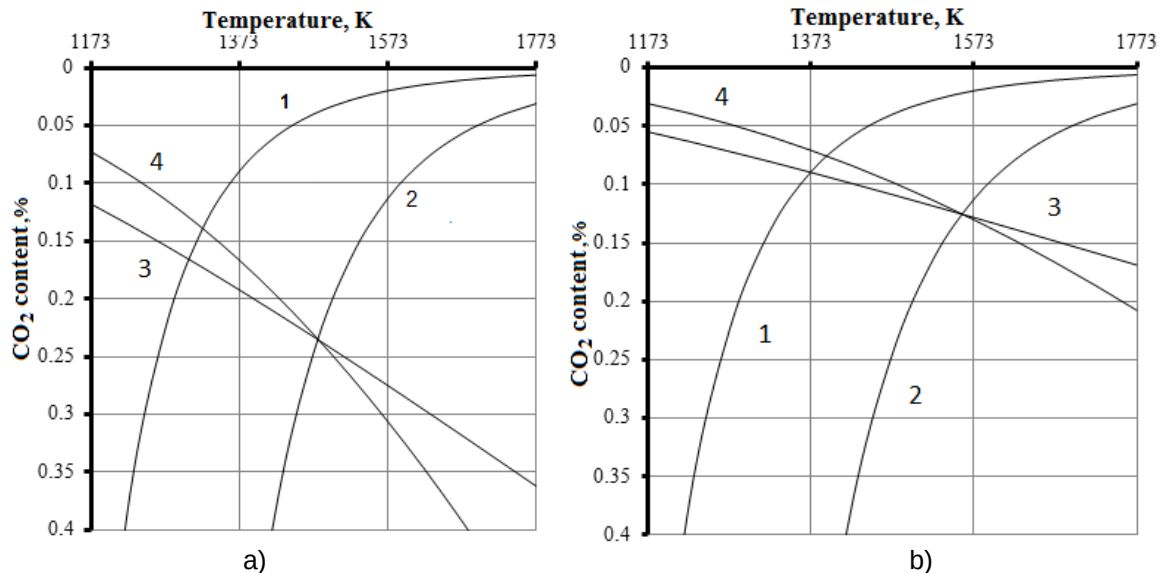


Figure 2 - Equilibrium gas phase composition in Cr-O-C-H system when $\beta = 0,25$ (a) and $\beta = 0,75$ (b):
 1 - gasification $C + H_2O$; 2 - gasification $Cr_3C_2 + H_2O$; 3 - reduction of Cr_2O_3 to Cr_3C_2 ;
 4 - reduction of Cr_2O_3 to Cr_7C_3 .

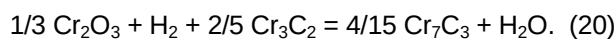
Calculation of reaction (2) equilibrium in the temperature range of the present study was reviewed previously. Gasification of C_{solid} by water vapor is accompanied by formation both hydrogen and mixture of $CO - CO_2$, which ratio depends on various conditions of the process organization. Therefore, the reaction of steam gasification of carbon should be viewed as a derivative of the links (2) and (16). From the expression of the equilibrium constant of the last to be

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{16} \cdot P_{CO}} = B \text{ or } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = B,$$

$$\text{so } P_{H_2O} = \frac{B \cdot \beta}{1 + B} \text{ и } P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$$

In terms of fixed values T , P_{Σ} and α / β the analyzed system is invariant. The results of calculations made with variations of T and α / β is illustrated in Figure 2.

The temperature of the second phase of the complex chromium oxide reduction with hydrogen ($Cr_2O_3 \rightarrow Cr_7C_3$) determines the aggregate equilibrium of the reactions (10), (11), (16) and



The combination of units (2) and (16) makes it possible to adequately describe the complex process of steam gasification of carbide Cr_3C_2 .

The way of calculating the value Teq is not different from the implemented above. Namely

$$K_{16} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) / \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = \frac{K_{10}}{K_{20}} \text{ или } K_{10} = K_{16} \cdot K_{20}$$

Simultaneously

$$K_{11} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{K_{10}} / P_{CO} = K_{10} \cdot K_{11} \text{ and}$$

$$K_{10} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\alpha - P_{CO}}{P_{CO}}; P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{10}}$$

Equating two expressions of the equilibrium pressure of carbon monoxide we get equation

$$\alpha = K_{11} \cdot K_{16} \cdot K_{20} \cdot (1 + K_{10}). \quad (21)$$

The value Teq at different ratios α/β was determined on the basis of this ratio (4) with the required thermo-chemical data. The results of the calculation are presented in Table 1.

The equilibrium composition of the gas phase in the reaction (10) can be found by using the equations shown above

$$P_{CO} = \frac{\alpha}{1 + K_{10}} \text{ and } P_{CO_2} = \alpha - P_{CO}.$$

The similar equations can be obtained to the link (20):

$$K_{20} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\beta - P_{H_2}}{P_{H_2}}, P_{H_2} = \frac{\beta}{1 + K_{20}} \text{ and } P_{H_2O} = \beta - P_{H_2}.$$

In the temperature range of the present study the equilibrium pressure of carbon-containing gas unit (11) we find with the help of the equation, similar to the one shown previously (5). It takes the form:

$$X^2 + K_{11} \cdot X - K_{11} \cdot \alpha = 0. \quad (22)$$

As it was shown before:
 $X = P_{CO}, P_{CO_2} = \alpha - X.$

The way of determination of the equilibrium gas phase composition of steam gasification of carbide Cr_3C_2 does not differ from that presented above. Thus, naturally, the equilibrium pressure of CO and CO_2 must correspond the reaction (11) that leads to the expression

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{P_{CO_2}}{K_{16} \cdot P_{CO}} = C \text{ or } \frac{P_{H_2O}}{\beta - P_{H_2O}} = C.$$

$$\text{So } P_{H_2O} = \frac{\beta \cdot C}{1 + C} \text{ and } P_{H_2} = \beta - P_{H_2O}$$

The aggregate results of the calculations at certain ratios of α/β are shown in Fig.2. Comparison of the calculated values of T_{eq} indicates that the introduction of H_2 into a gas flow does not change the thermodynamically permissible start temperature of carbothermic and complex Cr_2O_3 reduction in CO stream. This is due to significantly less chemical resistance of CO_2 molecules compared with those of H_2O . This is the reason to involve C_{solid} by carbon dioxide to Cr_2O_3 reduction process before beginning of carbon gasification process with water vapor. It is significant that despite of the thermodynamic advantages of CO_2 , the presence of hydrogen and the formation of H_2O accelerate complex chromium oxide reduction [8,9].

To a certain extent this effect is due to the increased speed of Cr_2O_3 reduction by hydrogen (Figure 3). But the predominant role is played by the kinetic advantages of steam gasification of C_{solid} in comparison with gasification by carbon dioxide. These reactions are among the heterogeneous, in which an important and often decisive role is played by adsorption and chemical interaction. Features of their development were researched and analyzed earlier [8,9]. It is found in particular that both total and chemical adsorption of H_2O molecules on the surface of various forms of C_{solid} is much higher than the ad-

sorption of CO_2 molecules. These differences are especially large in the level of chemisorption of gases.

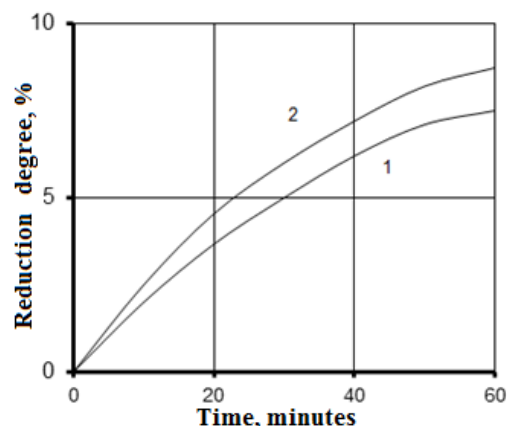


Figure 3 - Kinetics of Cr_2O_3 reduction by carbon monoxide (1) and hydrogen (2) at 1623K

It is known that the diffuse gas exchange in $H_2 - H_2O$ system at different mechanisms of it proceeds much faster than in the system with heavier gases $CO - CO_2$. The advantages of light hydrogen-containing gases save in the complex composition systems with mono- and carbon dioxide. The effect of gas exchange diffusion is eliminated by gas-chromatographic measurement of the rate of surface heterogeneous reactions. The results of these studies are presented in Table 2.

Table 2 - The rate of surface reactions of CO_2 and H_2O with C_{solid}

Type of C_{solid}	Temperature, K	Reacting gas	Rate of C_{solid} gasification, %/c
Graphite	1223	CO_2	0,044
		H_2O	0,110
	1273	CO_2	0,060
		H_2O	0,206
Charcoal	1223	CO_2	0,308
		H_2O	0,605
	1273	CO_2	0,431
		H_2O	1,460

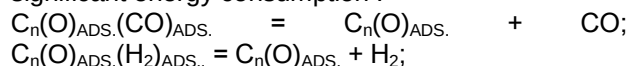
The totality of our experimental data and literature data was analyzed on the base of concepts developed by the authors [10, 11]. According to these ideas carbon dioxide and steam gasification of C_{solid} includes the following steps:

I – formation of surface adsorption complexes
 $C_n + CO_2 = C_n(O)_{ADS.} (CO)_{ADS.}$; $C_n + H_2O = C_n(O)_{ADS.} (H_2)_{ADS.}$

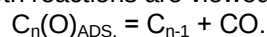
Formation of the latter is preferred, because energy of chemical bonds in the molecules of H_2O is considerably inferior to its value in the molecules of CO_2 . According to information [12] energy in the $H - O$ and $C = O$ bonds is 467.60 and 707,79 kJ/mol, respectively;

II - desorption of CO and H_2 from the surface of C_{solid} which is not associated with the destruction of

the structure of carbon material and does not require significant energy consumption :



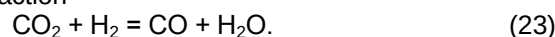
III - removing of CO into the gas phase, which is due to the withdrawal of carbon atoms from its crystal cell and significant energy consumption; wherein both reactions are viewed under identical conditions



The foregoing allows us to conclude that the speed advantages in adsorption - chemical link of steam gasification of C_{solid} mainly related to the first stage of the process.

Additional important information about the oxidative C_{solid} gasification was obtained as a result

of experiments carried out in a stream of $CO_2 - H_2O$. It was found that the sum of rates of reactions carried out separately in a stream of carbon dioxide and water vapor, is inferior to speed of process involving mixtures of these oxidants. This non-additivity in obtained data is connected with the development of reaction



Conclusions. Regenerated during the last reaction steam provides speed advantages of steam gasification of C_{solid} compared with interaction of $C + CO_2$ by participating in the process, both directly and indirectly - through the reaction (23) .

Reference

1. Kinetika kombinirovannogo vosstanovleniya oksidnykh sistem Fe-Cr i Fe- Cr-Ni / A.A. Popov, P.N. Ostrik, A.N. Popov i dr. // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya.- 1987.-#8.- S. 1-4.
2. Ostrik P.N., Gasik M.M., Pirog V.D. Metallurgiya gubchatykh i poroshkovykh ligatur. Kiev: Tehnika, 1992. 128s.
3. Zolotareva V.V., Simonov V.K., Vlasenko V.N. Kinetika i mehanizm vosstanovleniya hroma iz oksidnykh faz v otsutstvie rasplavov// Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost.-1999.-#4.-S. 43-45.
4. Simonov V.K., Vlasenko V.N., Grishin A.M. Issledovanie vozmozhnostey intensivatsii ugletermicheskogo i kompleksnogo vosstanovleniya Cr_2O_3 himiko-kataliticheskimi metodami// Teoriya i praktika metallurgii.-2002.-#3.-S. 6-11.
5. Simonov V.K., Grishin A.M. Thermodynamic Analysis and the Mechanism of the Solid-Phase Reduction of Cr_2O_3 with Carbon Part 1// Russian metallurgy (Metally) Theory of metallurgical Processes, Vol. 2013, # 6. 2013 C. 425-429, Part 2. # 6. 2013 C. 430-434.
6. Teoriya metalurgicheskikh protsessov/V.B.Ohotskiy, O.L.Kostolov, V.K. Simonov ta In.-K.:IZMN, 1997.-512s.
7. Simonov V.K., Grishin A.M., Ivaschenko V.P. Raschety po teorii protsessov vosstanovleniya/ Uchebnoe posobie.- Dnepropetrovsk: NMetAU. 2006.-48s.
8. Grishin A.M., Simonov V.K., Scheglova I.S. O nesootvetstviy kineticheskikh zakonov i termodinamicheskimi predposylkami reaktsiy gazifikatsii ugleroda N_2O i SO_2 // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya.-2014.-#7.-S.64-67.
9. Grishin A.M., Simonov V.K., Scheglova I.S. Kinetika i mehanizm oksidatsionnoy gazifikatsii ugleroda s uchastiem N_2O i SO_2 // Teoriya i praktika metallurgii.-2013.-#3-4.-S.68-71.
10. Rostovtsev S.T. Teoriya metallurgicheskikh protsessov.-M.: Metallurgizdat, 1956.-515s.
11. Esin O.A., Geld P.V. Fizicheskaya himiya pirometallurgicheskikh protsessov.Ch.1.- Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1962.-671s.
12. Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.E. Teoreticheskie osnovy himii uglya M.:MGorU,2003.-536s.

Article has arrived on February 02, 2015

UDK 669.786:621.74.042

G. Tregubenko*

Effect of additional carbonitride work-hardening low alloy steel with the use of centrifugal teem

A significant effect of centrifugal casting on the nitrogen content in the low-alloy of steel. The effective technology of electricsteel centrifugal carbonitride hardening at which saves a considerable amount of nitrogen-containing alloy materials.

Определено влияние центробежной разливки на содержание азота в низколегированной стали. Разработана эффективная технология карбонитридного упрочнения центробежнолитой электростали, при которой экономится значительное количество азотсодержащих легирующих материалов.

Розраховано вплив центробіжної розливки на вміст азоту у низколегованій сталі. Розроблена ефективна технологія карбонитридного зміцнення центробіжнолитої електросталі, при якій економиться значна кількість азотовмісних легуючих матеріалів.

Raising of problem is in a general view

To the pipes from steel of 10XCHД made great demands on the level of mechanical properties, including at subzero temperatures. The task of mastering of industrial production of centrifugally pipes from low alloy electric steel of 10XCHД is being of technological receptions, providing achievement of the same level of mechanical properties, what is produced to hot-rolled rent in accordance with GOST 19281-89 «Rent from steel of extra-strong».

Analysis of the last researches and publications

In-process [1] influence of the carbonitride work-hardening and heat treatment was investigational on a structure and mechanical properties of centrifugally pipes from low alloy electric steel of 10XCHД. It is set that complex microalloying by titan, in combination with heat treatment provides the considerable improvement of homogeneity of grain structure, growing of grain, increase of level of mechanical properties shallow an aluminium and nitrogen, including at subzero temperatures.

It is necessary to expect the effect of additional satiation of low alloy electric steel nitrogen in the process of melting and centrifugal founding.

Raising of task

With the purpose of development of effective technology of the carbonitride work-hardening of metal of the thick-walled pipes behavior of nitrogen was studied at smelting and centrifugal founding of low alloy electric steel of 10XCHД, complex microalloyed by nitrogen, titan and aluminium.

Exposition of basic material of research

Smelting of steel was conducted in the electric stove of type CHIPBOARD-3 on technical instruction of ТИ ТЛЦ 8-03 with next features. Microalloying it was carried out nitrogen nitrided ferrohrom of brand of ФХ600Н (~ 0,35 kg/of τ) or

nitrogenated ligature on the basis of ferrosilicomanganese СМн17 (~ 1 kg/of τ), which injected in bath together with ferro-alloys after moving away from the stove of slag of oxidizing process. On the bottom of scoop before producing of metal silicocalcium (~ 15 kg on melting) and aluminium set on a barbell (~ 1 kg/of τ). Injected the ferrotitanium of ФТи 70 on a stream at producing on filling ~ 1/4 scoops. Founding of pipes from steel of 10XCHД with the carbonitride work-hardening produced on operating technology on the centrifugal machine of CL-117.

The analysis of maintenance of nitrogen in a metal was conducted in standards, selected from a stove before and after the input of him in bath, in a ladle test and in темплетax from pipes on the section of wall on outer and internal surfaces and in her center (see a table. 1 and fig.1, 2). In all a 25 melting was analysed 10XCHД became with the карбонитридным work-hardening and five pipes without additional microalloying nitrogen, titan and aluminium - for two pipes from steel of St52 and E355, and also one of steel of 10XCHД.

During an experiment was first found out the effect of additional considerable satiation of low-alloy steel nitrogen in the process of inundation of metal in кокиль of centrifugal machine (see a table. 1 and fig. 1, 2). Examining the observed effect of increase of maintenance of nitrogen in a metal in the process of teem, it is possible to assert that it is related to co-operating of air with relatively thin tape of liquid steel, the stream of metal, acting from a filling mouth and further on all length will be transformed in which, which flows on a reaction:



It is constrained with that solubility of nitrogen in

*Tregubenko Gennadiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.
Reviewer, Chernyatevich Anatoliy, professor, Doctor of Technical Sciences.

liquid steel at the temperature of teem makes ~ 0,050 % mas., id est exceeds his middle concentration in a bucket metal in 2,5 - 3 times. From constantly proceeded in the surface of contact of air with entering machine relatively small portions of metal process of absorption from air flows steel of nitrogen intensively enough.

It is observed and in steels without the carbonitride work-hardening and, accordingly, without their additional alloying by nitrogen (see a table. 1), however without the presence of strong nitride elements (titan and aluminium) the considerable improvement of homogeneity of grain structure, growing of grain and increase of level of mechanical properties shallow, is provided.

Table 1 - is Change of maintenance of nitrogen in electrosteel during smelting and on the section of wall of centrifugally pipe.

Brand became	Amount melting	Table of contents of nitrogen, % мас. ¹⁾					
		After stack	After introduction of nitrogen	In a scoop	On the section of pipe		
					Periblast	Middle	Interior layer
10XCHД ²⁾	25	<u>0,010</u> 0,008-0,012	<u>0,0115</u> 0,010-0,013	<u>0,013</u> 0,010-0,018	<u>0,017</u> 0,015-0,022	<u>0,020</u> 0,017-0,022	<u>0,025</u> 0,021-0,030
10XCHД ³⁾	1	-	-	-	0,015	0,017	0,025
St 52 ³⁾	2	-	-	<u>0,010</u> 0,008-0,012	<u>0,0125</u> 0,012-0,013	<u>0,015</u> 0,014-0,016	<u>0,0255</u> 0,021-0,030
E 355 ³⁾	2	-	-	<u>0,0095</u> 0,009-0,010	-	<u>0,0215</u> 0,020-0,023	-

Note: ¹⁾ — in a numerator is a mean value; in a denominator is oscillation on melting;

²⁾ — steel with the carbonitride work-hardening;

³⁾ — steel without carbonitride work-hardening.

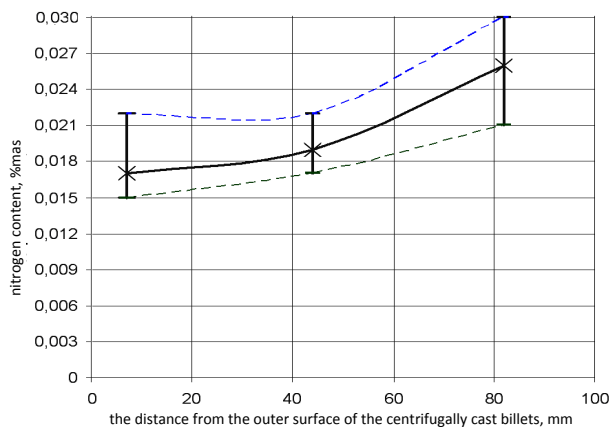


Figure 1 - is Maintenance of nitrogen on the section of wall of centrifugally pipe from steel of 10XCHД (25 melting) :

--- - variation of values; x is a mean value.

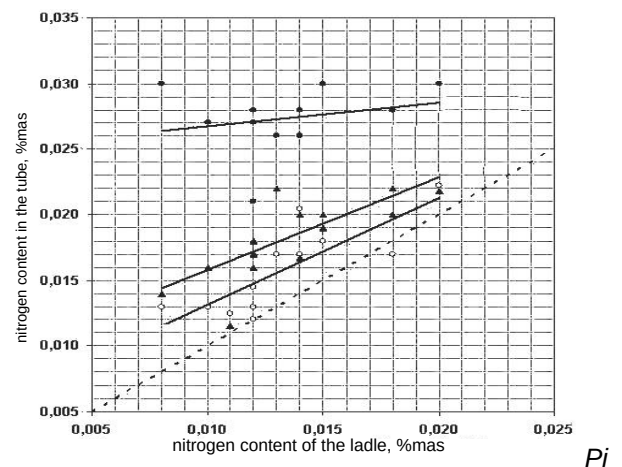


Figure 2 - is Distribution of nitrogen on the section of wall of centrifugally pipes from steel of 10XCHД depending on his maintenance in a scoop:

● - internal surface;

▲ - middle area;

○ - outward surface;

----- - conditionally ideal dependence of distribution of nitrogen;

At the optimal input of titan formation of necessary amount of finely dispersed carbonitride is provided in the nitrogenated steel, which play role of inoculators during crystallization and determine forming of the fine-grained cast structure [2, 3]. In respect of nitrides of aluminium, then they are formed

in a hard metal and are accountable for growing of grain of steel shallow at cooling of centrifugally of skelp and her heat treatment.

For the assured binding of nitrogen in nitrides and receipts of fine-grained and nonporous structure of

metal maintenance of titan in him must respond to the next request:

$$[Ti] \geq \frac{[N] - [N]^{\delta-Fe_s}}{0,29} \quad (2)$$

where: $[N]^{\delta-Fe_s}$ is solubility of nitrogen in δ -ferrite at a temperature solidus,
which at $P_{N_2} = 1$ ат. makes for iron and low alloy steel ~ 0,012 % мас.
 $[N]$ it is an actual concentration of nitrogen in steel, % мас.;
0,29 – a stoichiometrical coefficient of nitrogen and titan is in nitrides.

Calculations show on equalization (2), that at maintenance of nitrogen in steel of 0,022 % мас. a concentration of titan must be no less than 0,030% .

In addition, in the conditions of centrifugal teem possibility of fixing is provided in a sosoiloid during crystallization of steel of overconcentrations of nitrogen as compared to a static teem (bars, continuous purveyance, ordinary casting), due to addition of dynamic pressure of centrifugal forces on a metal () :

$$P_{дин}^{N_2} = \rho \cdot a \cdot h \quad (3)$$

where: a is a centrifugal acceleration, м/с²;
 ρ it is a closeness of steel, kg/of м³;
 h is a height of post of liquid, m.

$$P_{N_2} \geq P_{вн} + P_{кан} + P_{\phi} = P_{атм} + 2\sigma/r + \rho_{ж} h(g + a_{цбл}) \quad (4)$$

where P_{N_2} is equilibrium pressure of nitrogen at the front of crystallization, атм.;

$P_{вн}$ is external pressure of gas phase (it is equal in our terms

to atmospheric pressure of $P_{атм}$),
атм.;

$P_{кан}$ and P_{ϕ} - accordingly, capillary and ferrostatic

pressure, атм;

σ it is a coefficient of surface-tension of steel,

Step of m;

r is a radius of gas embryo, м;

ρ it is a closeness of liquid steel, kg/м³;

h is a height of post of liquid metal above the embryo of gas

phial, м;

$a_{цбл}$ is a centrifugal acceleration, м/с².

The effect of additional satiation nitrogen of sosoiloid was observed by us and before at the centrifugal founding of stainless steel of 03X18ГАН4Л [4], the table of contents of nitrogen in which is got on 0,020 - 0,030 % мас. (10 - 15% отн.) higher than solubility in stationary terms. The same is illustrated by fixing in the centrifugal founding from steel of St52 and E355 of maintenance of nitrogen of 0,014 - 0,023% мас. (see a table. 1) without violation of continuity metal even in absence in steel of titan.

Conclusions.

At development of technology of the carbonitride work-hardening of centrifugally electric steel it is necessary to take into account the effect of considerable additional satiation nitrogen in the process of melting and inundation of metal in revolved chill.

On the basis of finding on research of behavior of nitrogen at the centrifugal teem of low alloy electric steel of 10XCHД, effective technology was worked out her carbonitride work-hardening and possibility of considerable decline of expense of the expensive nitrogenated materials [is set 5].

Reference

1. Rabinovich A.V. Issledovanie vliyaniya karbonitridnogo uprochneniya i termoobrabotki na strukturu i svoystva tsentrobezhnolityih trub iz stali 10HSND / A.V. Rabinovich, G.N. Tregubenko, G.A. Polyakov i dr. // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost – 2013. - # 3. – S. 60-63.
2. Rabinovich A.V. Teoreticheskie osnovyi i tehnologiya optimalnogo mikrolegirovaniya elektrostali azotom, titanom i alyuminiem / A.V. Rabinovich, G.N. Tregubenko, M.I. Tarasev i dr. // Zb. naukovih prats «Suchasni problemi metalurgiyi». T. 7. – Dniipropetrovsk: Sistemni tehnologiyi, 2005. – S. 97-107.
3. Rabinovich A. New steels inoculated by Ti Al N / A. Rabinovich, G. Tregubenko, Yu. Bublikov e. a. // Advances in metallurgical processes and materials: proc. International conf. Vol. 2. – Dnipropetrovsk: Higher Metallurgical Education of Ukraine, 2007. – P. 161-167.
4. Venets Yu.S. Ekonomno-legirovannaya nikelom azotsoderzhaschaya korrozionnostoykaya austenitnaya stal / Yu.S. Venets, G.N. Tregubenko, M.I. Tarasev, A.V. Rabinovich // Voprosyi atomnoy nauki i tehniki. – 2000. – #4. – S. 149 – 152.
5. Pat. 94623 UkraYina, MPK (2006) S22S 29/02. Sposib virobnitstva litih nizkolegovanih staley z karbonitridnim zmltsnennyam / Proydak Yu.S., Tregubenko G.M., Polyakov G.A. ta In. - # u 201405168; Zayavl. 16.05.2014; Opubl. 25.11.2014, Byul. # 22.

Article has arrived on January 12, 2015

M.Boyko *

Investigation of gas dynamics sintering process using various techniques of preliminary preparation of charge materials

Проведено дослідження газодинамічних характеристик шару, що спікається, з використанням різних технологій підготовки шихтових матеріалів: феритні суміші, накат палива та попередні огрудування. Встановлено, що накат палива та попередні огрудування дрібних фракцій покращують газодинамічні параметри агломерації. При цьому кращий ефект досягається застосуванням попереднього огрудування.

Исследовано газодинамические характеристики спекаемого слоя при подготовке шихтовых материалов по различным технологиям: ферритные смеси, накат топлива и предварительное окомкование. Установлено, что накат топлива и предварительное окомкование мелких фракций улучшают газодинамические параметры агломерации. При этом лучший эффект достигается применением предварительного окомкования.

Gas-dynamic characteristics of sintered layer during the preparation of charge materials on various technologies were investigated. Such as ferrite mixture reel fuel and pre-balling. Established that the reel fuel and pre-balling of fine fractions improves the gas-dynamic parameters. In this pre-balling has the best effect.

State and actuality of the problem. The speed of sintering the agglomeration charge (blend) depends to a considerable extent on the quantity of the air passing through the layer. Under normal and increased consumption of the solid fuel the vertical speed of sintering is determined by the speed of carbon combustion. The value of speed is limited, in its turn, with the quantity of air oxygen, which comes to the burning particles of the coke fine fractions in the unit of time.

Thus, the sintering process can be efficient only under active ingress of the air into zone of burning. When in agglomeration blend the quantity of products consisting of the particles being the size less than 0,1 mm (in the first turn iron ore concentrates) increases, indices of agglomeration process become considerably worse. It is connected with decrease of the permeation of agglomeration layer to gas.

The different technological procedures are used to solve this problem. There are among these techniques the preliminary pelletizing of fine fractions, the separate pelletizing of the blend components, addition of binding agents, heating up of the blend [1]. The preliminary pelletizing of the fine fractions and the separate pelletizing of the blend components are considered as the most promising methods for increase of permeation of the layer to gas [2]. Thanks to using these practices the improvement of indices of sintering process is achieved at the expense of improving the permeation of the layer to gas. It is also can be achieved at the expense of possibility to select the components in such way that while sintering it assures getting of agglomerate with specified mineralogic composition. Beside that it is possible to locate the fuel on the surface of the granules to intensify its burning [3]. In this connection, the study of

gas dynamic characteristics of the layer to be sintered while preparing the blend materials according to different technologies to choose the most judicious is actual.

The statement of the problem. The aim of the present work is to choose on the base of experimental research the most judicious (rational) (from the point of view of the gas dynamics) technology of preparing the blend materials for sintering.

Procedure of research. The following blend materials have been used in the course of studying according to the stated problem: iron ore, iron ore concentrate, coke fine fraction, usual limestone, dolomitized (?) limestone, quicklime and recycled material (?). The following procedures were used to prepare materials for sintering.

Ferrite mixture with usual limestone. The usual limestone in fraction 0–3 mm and the iron ore in fraction 0–10 mm were used to prepare the mixture. The joint comminution was proceeded in the ball mill. Time of comminution was 5, 10, 15 minutes.

Ferrite mixture with dolomitized limestone (dolomite). The preparing of the blend was proceeded in the same way as in the previous case, only the dolomite was used instead of usual limestone.

Fuel application. Fuel application on the pelletized blend was proceeded according to the standard technology.

Preliminary pelletizing. The fine (comminuted) ore, quicklime, iron ore concentrate and usual limestone or dolomite were previously pelletized according to the standard technology. The coarse ore, recycled material and fuel were added to obtained granulated mixture. Afterwards the mixture was pelletized once more. In the process of sintering the speed of the gas stream was measured at the entry to the

*Boyko Maksim, PhD, associate professor NmetAU.

Reviewer Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

blend layer. The pressure difference had been fixed on the sections of the layer beginning from the top: 1/3 of height, 2/3 of height and the whole of layer. The vertical speed of sintering was calculated after results of sintering for different techniques of blend preparing.

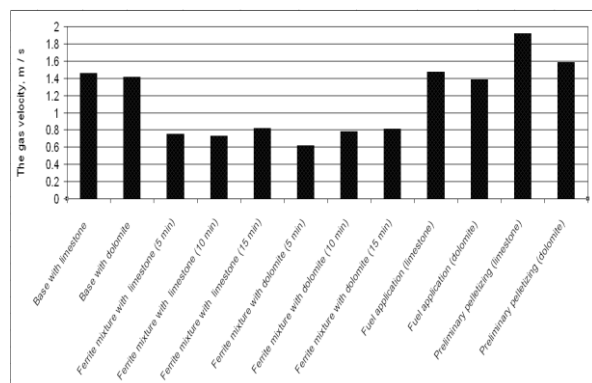


Figure 1 - The effect of different technologies preparation of charge for sintering on the speed of the gas stream at the entry into the layer prior to ignition.

Results of research. The influence of different technologies of preparing the blend for sintering upon the gas dynamic parameters of agglomeration process is shown in the Fig.1 and 2. As one can see from the Fig.1, the biggest speed of gas before ignition is assured with preliminary pelletizing. It is explained by the fact that while pelletizing the content of fine fraction in blend is reduced to minimum; the area of channels for the passage of gas is increased. In occasion of the joint comminution the content of fine fraction in the blend, which closes the channels for the passage of gas, is sharply increased. The blend prepared in such way has worse permeation to gas.

As follows from the data presented in Fig.2, in initial period of time, the blend prepared by preliminary pelletizing of fine fraction has the best gas dynamic characteristics. In the middle of sintering process and at the final stage permeation of the layer to gas for different technologies of preparing the blend is equalized at the expense of forming the layer of sintered agglomerate.

Comparison of the vertical speed of sintering for different technologies of blend preparing is shown in the Fig.3.

One can see that the vertical speed of sintering increases of the air oxygen to the particles of fuel and removal of burning products. In this case, lesser quantity of gas (in comparison with other technologies of blend preparing) is required for combustion of the same quantity of fuel.

Conclusions. Using the iron ore concentrate as the main iron containing component in agglomeration blend, the best results in improvement of the gas dynamics in agglomeration process and increase of the speed of sintering are achieved using the technology of preliminary pelletizing of fine fractions.

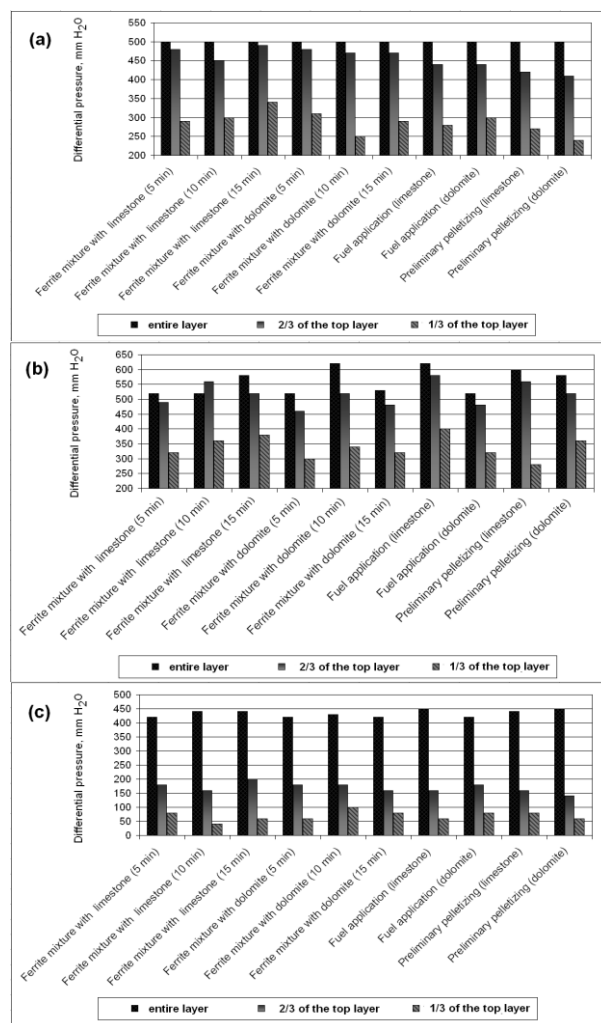


Figure 2 - Effect of different technologies preparation of charge for vacuum in the layer during the sintering: at the beginning (a), in the middle (b) and late (c) sintering

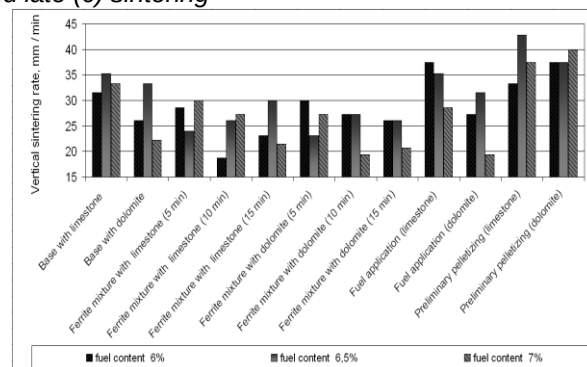


Figure 3 - Effect of different treatment technologies to the charge sintered at the vertical speed sintering, depending on the content of the fuel.

The technology of the fuel application also improves considerably the speed of sintering at the expense of the judicious supply of the air oxygen and removal of the burning products.

Reference

1. Berezhnyy M.M. Movchan V.P. Zbahachennya ta okuskuvannya syrovyny. - Kryvyi Rih, 2000r.
2. Arykov G.A., Kretinin V.I., Minakov N.S. i dr. Aglomeracija tonkoizmel'chen-nyh koncentratov v vysokom sloe na aglofabrike ZSMK. Stal', № 9, 1989, s. 5 - 8.
3. Korotich V.I. Osnovy teorii i tehnologii podgotovki syr'ja k domennoj plavke.- M.: Metallurgija, 1979.- 208 s.
4. Frolov Ju. A. Analiz gazodinamicheskoy raboty aglomeracionnyh mashin // Stal'.- 2005.- № 6.- s. 42 – 51.
5. Krizhevskij A.Z. Sovershenstvovanie tehnologii aglomeracionnogo proizvodstva.- K.: Tehnika, 1989.- 79 s.

Article has arrived on January 16, 2015

UDC 669.015.2

A. Babenko*

Improving production of sinter with using co-grinding materials.

Проведен анализ производства офлюсованного агломерата с использованием совместно измельченных материалов. Доказано, что количество влаги существенно влияет на прочностные характеристики агломерата и производительность при использовании в шихте ферритных смесей. На стадии твердофазного спекания требуется обеспечить перевод оксидов кальция в соединения с оксидами железа, что можно осуществить на стадии подготовки флюсов к спеканию путем создания в грануле необходимого соотношения гематитосодержащих и известьсодержащих компонентов шихты.

Проведено аналіз виробництва офлюсованого агломерату з використанням спільно подрібнених матеріалів. Доведено, що кількість вологи суттєво впливає на характеристики міцності агломерату та продуктивність при використанні в шихті феритних сумішей. На стадії твердофазного спікання необхідно забезпечити переведення оксидів кальцію в з'єднання з оксидами заліза, що можна здійснити на стадії підготовки флюсів до спікання шляхом створення в гранулі необхідного співвідношення гематитмістячих і вапномісних компонентів шихти.

The analyses of production of fluxed sinter co-grinding material are done. Proved that moisture influences the characteristics of agglomerate strength and specific productivity when used in the charge ferritic mixtures. At the stage of solid-phase sintering necessary to ensure the transfer of calcium oxide compounds to iron oxides that can be done in preparation of sintering flux through the creation of a granule desired value and calcium and magnesium compounds components.

State and actuality of the problem. Sinter mix containing carbonates that are part of sintered ore or introduced into the charge for the product fluxed. When grinding flux (<1 mm) finished agglomerate generally does not contain carbonates, and their decomposition products. This work [1], considering fine grinding carbonates, allow to predict the duration of the dissociation process using a mechanically activated material. Lowering the temperature and a significant length of the cooling process of the finished sinter layer stabilizes crystallized melt (its recrystallization occurs and increases the strength of the finished agglomerate).

Products solid state reactions - ferrites of calcium, magnesium; iron silicates, calcium, magnesium, participate in the formation of the melt. In connection with this the normal and increased consumption in the process of the nature of the agglomerate structure is difficult to determine the location of the limestone. When rough grinding limestone and low fuel consumption, the amount of the melt is small, and you can determine the characteristic combination of phases and the remains of limestone and lime.

The study of residual structures revealed a certain pattern in the distribution phase. At low fuel consumption solid reaction products are arranged around particles of limestone (lime) with no apparent order. Interactions in this case are between lime and the contacting phase. At normal and high fuel consumption and a large limestone microvolumes sinter surrounding the lime particles are characterized by a zonal structure. The melt near the lime particles have increased mostly. The consequence of this is crystal-

lization in this zone ferrites and calcium silicates. The remaining mass of the agglomerate can not contain calcium ferrites, since these phase characteristic agglomerates high basicity.

The remains of decomposed limestone or lime accumulation are one of the reasons for reducing the strength of fluxed sinter. Therefore it is necessary to increase the fineness of limestone and improve the mixing of the charge.

A feature of solid-phase reactions is that regardless of the weight of reactive substances during heating, the primary reaction product is a substance with the most simple lattice or lattice matched with the crystal lattices of the reactants. This effect allows you to control the nature of the primary product of solid-phase reactions [2].

During sintering fluxed blend in the solid phase gets priority development of the formation of calcium ferrite. The chemical affinity of lime to silica is almost two times higher than hematite Fe_2O_3 , but the number of contacts between the particles in the second case than in the ground, and therefore calcium silicates in the solid phase are formed in smaller amounts compared with calcium ferrites.

The intention of the work was to determine the effect of supplementation of the batch mix together the crushed materials (hematite ore and limestone). A 16 sinterings batches: from the average value of the content-added ferritic mix (co-grinding was 50% of the ore, which is part of the charge, and 50% limestone), with a maximum value (all the ore and all the limestone, which are part of the charge, was co-grinding). Indicators of the sintering process were

BabenkoAlexandr, PhD, associate professor NMetAU.

Reviewer, Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

compared with those obtained by the addition of the charge staflux (SF) (highly basic agglomerate basicity 2.5). To obtain the required number of staflux also conducted a series of sintering. The basicity of charge in all cases was 1.25.

During the experiments, the amount of moisture added to the batch, was 7%, 8%, 9%. Introduction to the batch mixture of ferrite having a high specific surface area, significantly affects the performance of the sintering process. During the basic sinterings maximum specific productivity ($2.32 \text{ t/m}^2\text{h}$) is achieved with the addition of the charge 8% moisture. Such moisture charge under these conditions is optimal. It achieved the required level of gas permeability of the charge after pelletizing, no excessive fuel consumption to remove excess moisture. Sinter has sufficient strength at a low process duration. Excess amounts of moisture ($> 8\%$) leads to a decrease in specific production, which is associated with an increase in the time required to remove moisture; moisture reduction - impairs permeability post pelletized charge, reducing productivity sintering (Fig. 1).

When administered in the ferrite sinter mix blends prepared by grinding together limestone hematite contains components increases the amount of moisture needed to reach the optimum value gas permeability. So with increasing amounts of moisture which is added to the batch, increasing performance and achieve specific productivity of $2.17 \text{ t/m}^2\text{h}$ ("50/50" - 9% moisture) and $2.31 \text{ t/m}^2\text{h}$ ("100%" - 9% moisture).

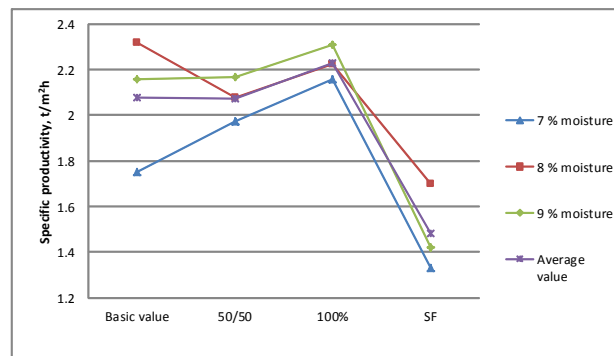


Figure 1 - The dependence of the specific productivity of the added amount of a mixture of ferrite and moisture.

The introduction of the charge staflux (sinter of hematite ore and limestone, the basicity - 2.5) laws of influence of the moisture content in the charge are similar with those obtained during the baseline test (Fig. 2). Influence of the amount of moisture added to the charge on the index values for the impact of the agglomerates obtained with the addition of a mixture of ferrite identical.

When conducting base sinterings maximum value index of the impact (92.16%) was achieved at a moisture content of 8% of the charge, which is optimal for the strength characteristics of sinter. Reactions in the solid phase are take place, sufficient melt to form a high strength sinter..

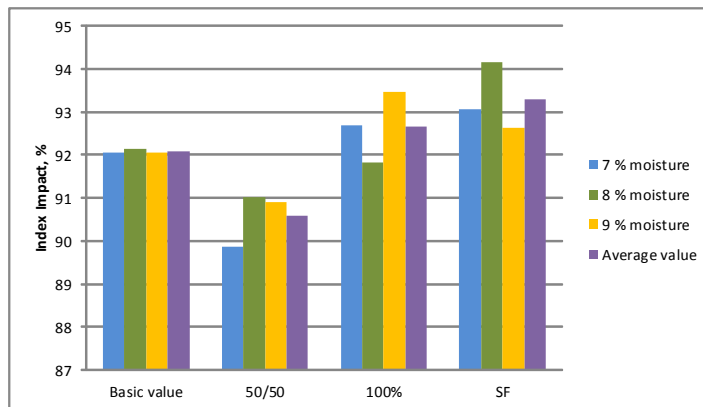


Figure 2 - Histogram of an index of the impact on the amount of the added mixture of ferrite.

The introduction into the sinter charge ferritic mixtures obtained by grinding together lime and contains hematite and components to an increase the amount of moisture needed for optimum gas permeability values. Therefore, increasing the amount of moisture added to the charge, and increasing the strength characteristics achieved 91.026% ("50/50"- 9% moisture) and 93.464% ("100%" - 9% moisture).

Introduction to the sinter mix staflux increases the strength of the agglomerate, which is associated with the exception of the cost of the dissociation of carbonates and the development of liquid-phase sintering. Melts based on calcium ferrites have high sur-

face tension, fluidity, and batch intensively impregnated.

In the final stage of formation of the structure, agglomerated system represented solid phase and the smelt which solidifies at cements bake. Its mechanical properties are determined by the correlate of strength cementitious phase and solid phase contact therebetween. The strength of a solid and cementing phases is determined by their nature and the strength of contact will depend on the ability of the melt to wet and spread over the surface of the refractory oxides, as well as the degree of interaction at the interface.

On the basis of equilibrium in the system $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, the final structure must be represented by iron oxides and frozen slag. The mineralogical composition of the agglomerate is much more difficult, and some portions thereof are different from the average chemical composition of the charge [2].

Education primary melt occurs by melting eutectic compounds of iron, calcium and fayalite with iron oxides and gangue. The melt dissolves the formed raw batch materials, while increasing the concentration of oxides of iron, calcium, magnesium and aluminum. Given the limited mixing of the melt is reduced transition rate of these components in the melt.

Taking into account the previously established laws of the sintering process in the agglomeration of

iron ore fluxed materials for the product must be of good quality at the stage of solid-phase sintering to translate the oxides of calcium and magnesium compounds with iron oxides. In the case of calcium ferrites is provide forming a melt at relatively low temperatures and at high magnesioferrite concentration of quartz in the mixture will limit the amount of melt.

Conclusions. In the context of a continuous process it can be done in preparation for sintering flux through the establishment of an appropriate mix granule contains hematite and lime-charge components. When heating such a system in a solid phase of calcium ferrites are formed, and then a melt of the desired composition [3].

Reference

1. Issledovaniye vliyaniya processov aktivacii tverdogazovyh reakciy na kachestvo produkta i proizvoditelnost pri okuskovanii zhelezorudnyh oflusovanyh shiht / A.V. Babenko, D.A.Kovalev, N.D.Vanyukova, M.V.Yagolnik // Zb. nauchn. trudov "Suchasni problemi metalurgii" - Dnipropetrovs'k: Sistemni tehnologii, 2006 - T-9 - p53.
2. S.V. Bazilevich, E.F. Wegman - Agglomeraciya - M: Melallurgiya, 1967 – 370p.
3. G.G. Efimenko, A.A. Gimmelfarb, V.E. Levchenko – Metallurgiya chuguna - Kiev: Vishcha Shkola, 1988 – 352p.

Article has arrived on December 02, 2014

UDK 669.162.2

T. Kozhanov, M. Yagolnik, O. Dyadin*

Analysis of efficiency of use of domain and steelmaking sludge in the sintering charge

The results of the experiments and calculations, it is proposed the optimal ratio of the main components of the sinter mix and the maximum quantity of sludge to achieve maximum productivity of sinter machine and sinter quality.

За результатами проведених експериментів і розрахунків, запропоновано оптимальне співвідношення основних компонентів аглошхти і максимально допустимий вміст шламів для досягнення максимальної продуктивності аглоустановки і якості агломерату.

По результатам проведенных экспериментов и расчетов, предложено оптимальное соотношение основных компонентов аглошхты и максимально допустимое содержание шламов для достижения максимальной производительности аглоустановки и качества агломерата.

Actuality of problem. In connection with the permanent increase of consumption of iron-ore raw material and simultaneous exhaustion of supplies of high-quality iron-stones, there was a necessity of search of ways of decline of their expense on smelting of metal. Ferriferous wastes of ferrous metallurgy at corresponding their processing are also the additional local source of raw materials, the use of which will allow to decrease the sharpness of deficit of iron-ore raw material [1]. Wastes of metallurgical productions, except metallic iron and his oxides, contain the far of carbon and other useful components (CaO, MgO, MnO, V_2O_5 , and other). Considerable attention is spared in a present tense to processing of wastes of current production.

Raising of task. Considerable part of ferriferous wastes is presented as a dust and sludge gas purification. Mass part of iron in them presents from 40 to 72 %, that testifies to their high value as metallurgical raw material [2]. However these wastes can be attracted in a domain and steel-smelting production off previous hand. The most perspective method of utilization of powdery wastes an agglomeration [3].

Presently at utilization of wastes, as component of sintering mixture, the technological indexes of process of sintering and quality of agglomerate go down, there is an increase of content in him harmful admixtures, in this connection it is necessary to search the methods of increase of technical and economic indexes of agglomeration at utilization of ferriferous wastes. More effective utilization of wastes will allow to turn the far of iron and other useful elements in a production, to reduce the expense of iron-stone and fuel, and also improve an ecological situation in an environment [4]. A task to investigate influence of sludges of metallurgical production on the processes of balling, sintering was put in this work, and also on high-quality descriptions of agglomerate. Thus by an experimental way to define maximally possible maintenance of sludges in sintering mixture. To investigate reasons of decline of indexes of balling, sintering and quality of agglomerate at introduction to her composition of sludges. To define optimal correlation of components of sinter mix for minimization of

negative influence of sludges on these indexes.

Research methodology. For the decision of the put tasks sintering mixtures of next composition were used: correlation of ore and concentrate : 65/35 % (48% from general mass of charge), turn - 30 %, sludges - 5 %, lime - 5 %, coke - 6 %, humidity - 6%. In next sintering by turn varying of content of sludges, ore, and lime presented 20% from a base value in both sides. The rejection of content of fuel presented only + 20%, as at the decline of concentration of fuel on 20% from a base value, completing the process of sintering was not succeeded.

Chemical composition of used sludges was following: Fe - 54,2%, SiO_2 - 2,3%, CaO - 16,8%, Al_2O_3 - 0,04%, ZnO - 1,1%, MnO - 0,48%, MgO - 0,5%, Cr_2O_3 - 0,01%. Iron in these sludges is contained as oxides the amount of which changes from 64,7 to 78,3%. Content of zinc in sludges is different and depends not only on composition of raw material but also from dispersion of dust. In used sludges he changes from 0,63% in faction of 30-20 mkm and to 2,73% - in faction <of 10 mkm.

Preparation of materials of charge was conducted as follows. Mixing of charge came true in a pallet, by the layer conclusion of materials with next interfusion of layers inter se to the receipt of homogeneous mass of charge. Sintering of balling charge was conducted on a laboratory agglomeration plant. Loading came true by hand, adhering to evenness and homogeneity of conclusion of material on a layer bedding mass 200 gs and factions a 5-10 mm Height of sintered layer is a 300 mm of Dilution in a vacuum chamber in the moment of inflammation of charge is 500 mm.v.c. Duration of inflammation of charge - 1 min Temperature of primer - 1200°C. In the process of sintering each 30 c. dilution and temperature was fixed in a vacuum chamber. Sintering was conducted to achievement of maximal temperature in a vacuum chamber. Mass sintering heat weighed, the exit of suitable agglomerate (mass and percent correlation of faction +are a 10 mm to mass heat) was where-upon determined.

The calculation of rate of climb of sintering was farther conducted:

*Kozhanov Timur, PhD student NMetAU,
Yagolnik Maksim, PhD, associate professor NMetAU,
Dyadin Oleksandr, PhD student NMetAU.

Reviewer Gasik Mihail Head of Department NmetAU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

$$V_{\text{сн.}} = h/t_{\text{сн.}}, \text{ mm/min} \quad (1)$$

where h is a height of layer of charge, mm; $t_{\text{сн.}}$ it is duration of sintering, min,

but to the productivity of setting :

$$\Pi(1000 \cdot t_{\text{сн.}} \cdot f), \text{ } \tau/\text{m}^2 \cdot \text{ by hours} \quad (2)$$

where G is an exit of suitable agglomerate, kg; f is an area of sintering, m^2 .

Durability of agglomerate is in the cold state, from the small amount of initial test determined on non-standard methodology, here used a small laboratory bullet mill (drum) which shows by itself a hollow cylinder diameter a 0,205 m, long a 0,3 m, into which a lifting shelf is breadthways a 3 sm. A drum was set on rollers, one of which operated a strap transmission from an electric motor. In a drum steel marbles were loaded diameter a from 10 to 40 mm and test of agglomerate of faction +a 10 mm by mass 0,5 kg Mass of bullets is 0,25 kg Velocity of circulation - 50 at/min, amount of turns during research - 200. Each of tests was in a bullet mill together with bullets 4 min the exit of agglomerate was Farther determined after faction +a 5 mm (an index is on a blow) and - a 0,5 mm (an index is on elimination) by means of sieve with a corresponding cell.

Results of researches. In a table 1 the brought results over of sintering and estimation of descrip-

tions of durability of agglomerate. As evidently from the results of experiments, at bringing in sinter mix more than 4 % sludges, the productivity of sinter plant goes down sharply. It is explained by a smooth surface and high heat capacity of particles of sludges, that negatively affects their balling, as a result gas-penetrability of layer of charge goes down at sintering.

At the increase of concentration of iron-stone in sinter mix to 17 % from general mass of charge, the productivity of sinter plant grows sharply. It takes place, for the first, as a result of decline of content of shallow faction which promotes gas-penetrability of post of charge; and also, due to the increase of content of Fe in sinter mix, that results in formation of greater amount of liquid phase at спіканні and promotes durability of agglomerate and his quality on the whole.

During the concentration of coke change in sinter mix below 7 %, the productivity of sinter plant goes down sharply. It is explained by the high heat capacity of granules of sludges - during the less concentration of fuel, thermal energy for their valuable sintering not enough, even without regard to content in sludges of carbon (to 10 %), presented by mainly shallow faction of coke.

Table 1 - Indexes of sludges and quality of the prepared agglomerate, got with the use in composition sinter mix of domain and steel-smelting sludges

№	Indexes	Series of sludges							
		1 base charge	2 coke +of 20%	3 sludges +of 20%	4 sludges - 20%	5 ore +of 20%	6 ore -20%	7 lime +of 20%	8 lime -20%
1	Charges, kg, are high-usage	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200
2	Mass heat, kg	1,915	1,935	1,965	2,140	2,130	2,090	2,060	2,040
3	Exit suitable (+10 mm) kg (%)	1,115 (58,22)	1,300 (67,18)	1,035 (55,50)	1,380 (64,49)	1,540 (72,30)	1,000 (47,85)	1,100 (53,40)	1,140 (55,88)
4	Exit of turn (-10 mm) kg (%)	0,800 (41,78)	0,635 (32,82)	0,830 (44,50)	0,760 (35,51)	0,590 (27,70)	1,090 (52,15)	0,960 (46,60)	0,900 (44,12)
5	Duration of sintering, min	17	14	15	12	11	16	15	14
6	Maximal temperature, gases that depart, °C	500	460	420	480	460	420	460	460
7	Rate of climb of sintering, mm/min	17,65	21,43	20,00	25,00	27,27	18,75	20,00	21,43
8	Durability of agglomerate (an index is on a blow), kg (%)	0,43 (86)	0,45 (90)	0,40 (80)	0,45 (90)	0,46 (92)	0,40 (80)	0,44 (88)	0,45 (90)
9	Durability of agglomerate (an index is on elimination) kg (%)	0,03 (6)	0,015 (3)	0,04 (8)	0,02 (4)	0,015 (3)	0,04 (8)	0,03 (6)	0,025 (5)
10	Specific productivity, $\tau/\text{m}^2 \cdot \text{of rod}$	0,92	1,30	0,96	1,60	1,95	0,87	1,02	1,14

Conclusions. At the use of sludges in sinter mix, after balling increases both content of large granules and relative content of dustlike fuel. It results in worsening of terms of burning of fuel, increase of height of area of high temperatures, decline of maximal temperature and decline of gas-penetrability of sinter mix during sintering. The rate of climb of sintering and specific productivity of agglomeration plant,

and also exit of suitable agglomerate, go down here-upon. For achievement of burst performance of sinter plant and durability of the prepared agglomerate, the concentration of sludges is recommended in sinter mix not more than 4 %, iron-stone - not less than 17 % from general mass of charge and hard fuel - not less than 7 %.

Reference

1. Smirnov L.A. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya chernoy metallurgii uralskogo regiona /L. A. Smirnov // 300 let uralskoy metallurgii: trudy mezhdunarodnogo kongressa 4-5 oktyabrya 2001 g. - Ekaterinburg: Uralskiy universitet, 2001. – S. 45-47.
2. Ulyanov V.P. Pererabotka nekonditsionnykh zhelezosoderzhashchikh pyiley i shlamov metallurgicheskikh peredelov / Ulyanov V.P., Bulavin V. I., Dmitriev V. Ya., Smotrov A. V. // Stal. - 2002. - # 12. – S. 69-71.
3. Matyuhin O.V. Perspektiva ispolzovaniya shlamov domennoy gazoochistki pri aglomeratsii / Matyuhin O. V., Yaroshenko Yu.G., Matyuhin V. I., Zyablitshev A. G. // Stal. - 2001. - # 12. – S. 13-16.
4. Prodanov S.V. Rabota Vvisokogorskogo GOKa po ratsionalnomu ispolzovaniyu prirodnih resursov i uluchsheniyu sostoyaniya okruzhayushey sredy /S.V. Prodanov, N.S. Shumakov // Vestnik UGTU - UPI # 16 (46): 60 let Nizhnetagil'skomu tekhnologicheskomu institutu. Ekaterinburg: GOU VPO «UGTU - UPI», 2003.

Article has arrived on February 02, 2015

UDK 669.162.1:669.13+669.295

V. Ivanov, V. Lunyov*

Effect of titanium iron-based by-products in the furnace charge on cast iron graphitization

We studied the effect of by-product (BP) additives, formed during the melting of titanium slag by carbothermic enrichment of ilmenite concentrate on the morphology of graphite inclusions. The optimal addition of 5-10% was established. More concentration leads to a significant deterioration of both graphite and slag phase. Pre-cleaning of BP from slag component and a special graphitizing modification promotes increasing of BP in the furnace charge.

Вивчали вплив добавки побічного металу (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату, на морфологію графітних вкраплень. Встановлено, що оптимальна добавка становить 5 – 10%. Більша кількість приводить до значного шлакоутворення та спотворення графітної фази. Попереднє очищення ПМ від шлакової складової та спеціальне графітізуюче модифікування сприяє підвищенню доли ПМ у шихті.

Изучали влияние добавки побочного металла (ПМ), образующегося при выплавке титанового шлака методом карботермического обогащения ильменитового концентрата, на морфологию графитных включений. Установлено, что оптимальная добавка составляет 5 -10%. Больше количество приводит к значительному шлакообразованию и ухудшению графитной фазы. Предварительная очистка ПМ от шлаковой составляющей и специальное графитизирующее модифицирование способствует повышению доли ПМ в шихте.

Introduction. High price and scarcity of pig iron promote finding new charge materials. That's why by-products or waste containing iron are very attractive materials. Thus, in our time it is a tradition to produce a "synthetic" cast iron made of charge materials that do not contain primary pig iron but consist of steel scrap and carburizers. Widespread iron melting in electric furnaces has discovered new possibilities for the use of various waste products of mechanical engineering industry: steel clippings, nibblings, chips, etc. Overheating to high temperatures and thermal-temporal treatment of metal in electric furnaces (arc and induction) as well as development of the modification theory created conditions for production of "synthetic" cast irons with high properties that not only inferior to cast irons, produced using the usual charge materials, but also are dominated by the combination of physicochemical, technological and operational properties.

Now by-product (BP) that is formed during melting of titanium slag by carbothermic refining of ilmenite concentrate is of great interest.

BP is an iron-carbon alloy with the following composition (wt. %) [1]: 95.0-97.8 Fe; 0.35 – 2.10 C; 0.24-2.08 Si; 0.04-0.28 Mn; 0.16-1.10 Cr; 0.03-0.16 Ni; 0.12-0.35 S; 0.40-1.40 P. By the characteristics and quality rating it belongs to the scrap for recycling (type 511, ДСТУ 4121-2002. SECONDARY FERROUS METALS. General technical specification).

Due to a number of reasons (technological and organizational) this material is not widely used. Unstable chemical composition, high content of harmful impurities (sulfur and phosphorus), contamination by slag inclusions refer to the technological reasons. With regard to the

organizational reasons, these are size and weight of oversized ingots (fragments with an average size of 2700×1600×600mm and weight up to 4000 kg.

Analysis of research and published works in which a solution of this problem was initiated.

The research results of applied-research laboratory of wear-resistant and cold-resistant steels that existed in the past in Zaporozhye Machine Building Institute (now it is ZNTU) showed that this BP can be successfully used as a component of the charge for the high-quality cast iron production that is used in the metallurgy industry (for forming rolls), automotive industry (for cylinder blocks in diesel engines) and other fields [2-4].

For Zaporozhye (ZTMC) and Berezniki (nowadays it is VSMPO-AVISMA Corporation) titanium and magnesium combines master alloy was even developed (Technical conditions ТУ 48-0513-88-87), but project of area for BP casting of ingots with weight of 60 kg was elaborated only for the ZTMC. However due to economic and political processes that took place during 90th years of the twentieth century this project was not implemented in full.

There were attempts to implement this material by other scientists in the past days [5, 6], that also didn't show positive results due to a lack of interest, the need to use of additional special equipment and other reasons.

But in recent years there has been a revival of interest in this by-product due to scarcity in Ukraine not only pig iron, but also metal scrap. So there were attempts to produce the grinding bodies (balls, cylpebs) or use as the metal charge for blast and open hearth furnaces. But in our view in this case the use of BP is not very appropriate, because valuable elements contained in BP are lost irreversibly. It is

*Ivanov Valeriy, PhD, associate professor, ZTU.

Lunyov Valentin, director FTI ZNU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

Reviewer, Hrichikov Valeriy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

more efficient to use BP in the manufacturing of conventional structural iron without desulfurization and dephosphorization.

The purpose and objectives of the study

To explore the possibilities of using BP as the metal charge for melting cast iron it is necessary to solve the following problems:

- the effect of BP on the tendency for crystallization of cast iron by metastable system;
- the effect of BP on the morphology of graphite inclusions;
- the effect of BP on the technological parameters of melting.

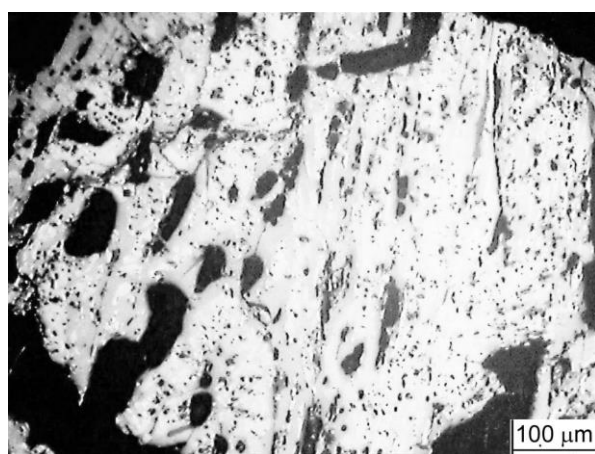
Materials and methods.

Melting of cast iron was carried out in an induction furnace with a capacity of 60 kg. Previously melted cast iron with hypereutectic composition (wt. %): 3.72 C; 3.87 Si; 0.3 Mn; 0.038 P; 0.081 S was used as the metal charge. Additives of BP with increasing concentrations (from 5 to 30% by weight) were

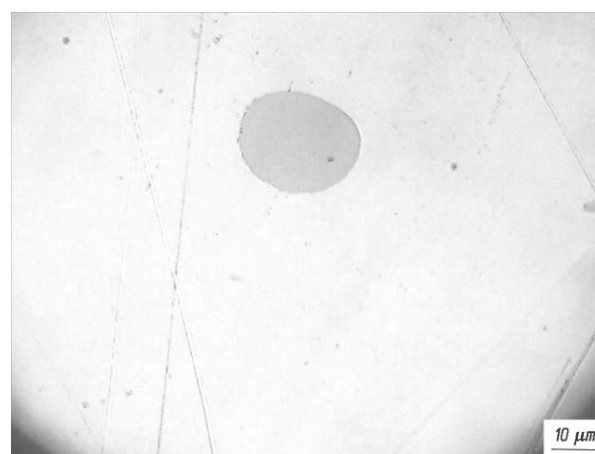
added to the cast iron only after its melting and overheating to 1450 °C. After melting of the respective portions of BP cast iron was withstood during 5-7 min, slag was removed and standard probes for chemical analysis (GOST 7565-81) were poured. Then these probes were cut into specimens used for metallographic research. Before using the BP specimens for metallographic analysis were also prepared. Chemical analysis of BP (wt. %): 97.7 Fe; 0.60 C; 0.13 Si; 0.04 Mn; 0.41 Cr; 0.1 Ni; 0.28 S; 0.46 P.

Results.

Metallographic analysis of specimens with BP that were provided by ZTMC showed that this material is a hardened mixture of metal and slag. The slag portion in the structure was ranged from 20 to 40%. As for the metal part, it contained a large number of non-metallic inclusions, mainly iron sulfides (spherical or elongated lenticular shape), phosphides and oxides of titanium (Fig. 1).



a



b

*Figure 1 – Structure of BP (not etched):
a – a mixture of metal and slag; b - non-metallic inclusions (sulfides).*

The graphite inclusions in the primary cast iron were characterized by the rectilinear lamellar shape and uniform distribution. Length of graphite inclusions was 90-120 μm, the amount of graphite was 12%. The amount of perlite was 20% (Fig. 2, b).

Discussion of the results.

As expected the increase in the BP amount in the charge leads to a reduction of graphite inclusions and its quantity. The form of graphite varies from lamellar to the point, and the distribution becomes as individual colonies or even interdendritic graphite. Phosphide contamination is also significantly increased. At 20% of BP inclusions of cementite and phosphide eutectic are observed in the structure. The structure of metal base consists of perlite and ledeburite segments (Fig. 2 c, d).

When the ratio of Mn/S was about 1.0, compact graphite inclusions appeared. It is confirmed by research of some authors [7, 8] about positive effect of sulfur on the morphology of graphite phase in order to obtain compact graphite inclusions. Such cast irons are recommended to use after a short cycle annealing for the parts working under in friction conditions (for example, workpieces of piston rings, etc.).

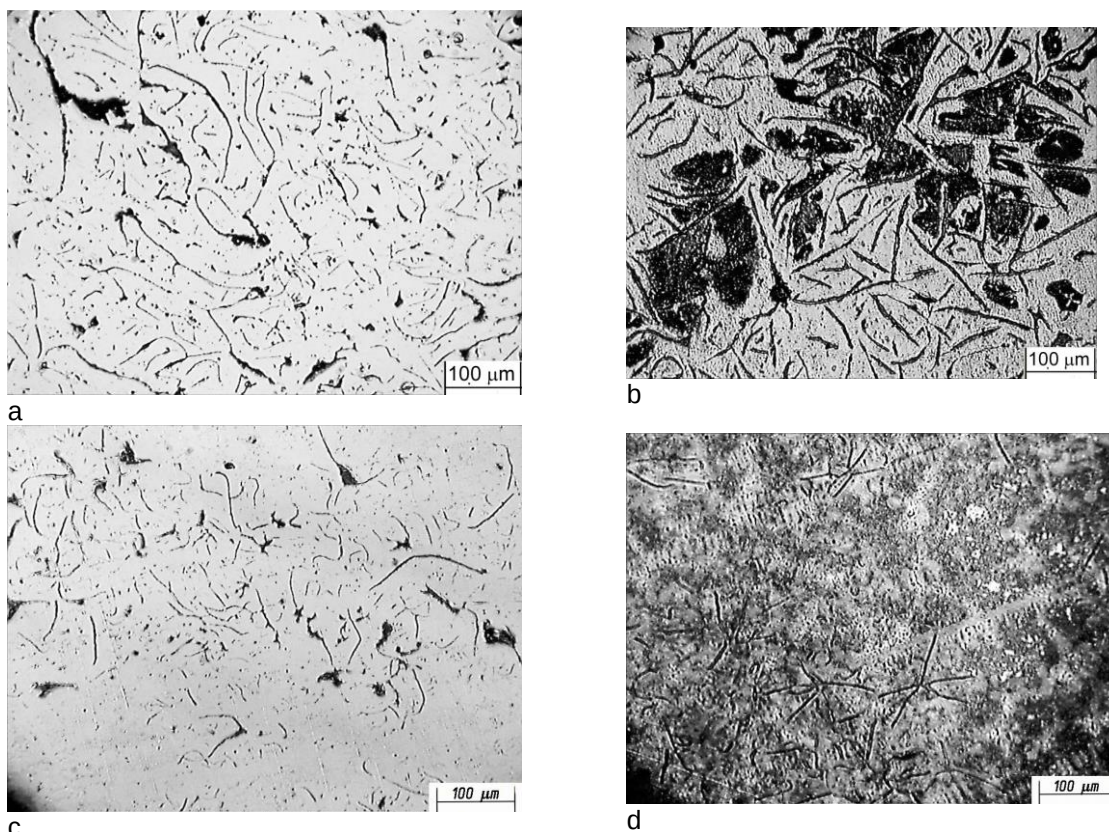


Figure 2 - Structure of the primary cast iron (a, b) and with addition of 20% BP (c, d): a, c – graphite inclusion; b, d – the structure of the metal base (after nital etch).

Thus, the most favorable form, distribution, length and the number of graphite inclusions are ensured with 5-10% addition of BP in the gray iron. A higher amount of BP in the cast iron considerably refines graphite phase and promotes crystallization by metastable system. Moreover an increase in amount of BP in the charge substantially increases the amount of slag, which is very difficult to remove from the induction furnace and ladle. An increasing in the amount of BP as a part of the charge can be achieved if only operation of the separation by-product from titanium slag during primary melting is improved. The amount of slag in the BP should be as small as possible.

After additional special studies it was established an improvement of distribution and graphite inclusions after modification of cast iron with 20% of BP with nickel-magnesium master alloy (0.5% Ce, 15% Mg), and secondary short cycle modification with ferro-silicon-barium (FS65Ba17). Additives that were wrapped in the foil, were injected into the bucket on the bar.

Fracture of iron wedge sample before modification conformed to the structure of white cast iron or mottled cast iron. This effect can be attributed to the presence of stabilizers like chromium, titanium and sulfur in the BP (Fig. 3).

After modification with 0.5% nickel-magnesium master alloy and 0.9% FS65Ba17 structure of cast iron changes. The inclusions of graphite are rectilinear lamellar shape (ПГФ1, According to ГОСТ 3443-87 - similar to ISO 945), which has uniform distribution (ПГр1). Length of graphite inclusions corresponded to ПГд90, the amount of graphite - ПГ10. Structurally free cementite disappears completely. Ferrite shell (Ф30) appears around graphite inclusions. Inclusions with spherical shape are not almost observed, probably due to the high sulfur content (0.12%). The obtained cast iron (Fig. 4) had the following chemical composition (wt. %): 3.49 C; 2.29 Si; 0.12 Mn; 0.04 P; 0.12 S; 0.06 Cr.



Figure 3 – Fracture of non-modified (on the left) and modified cast irons

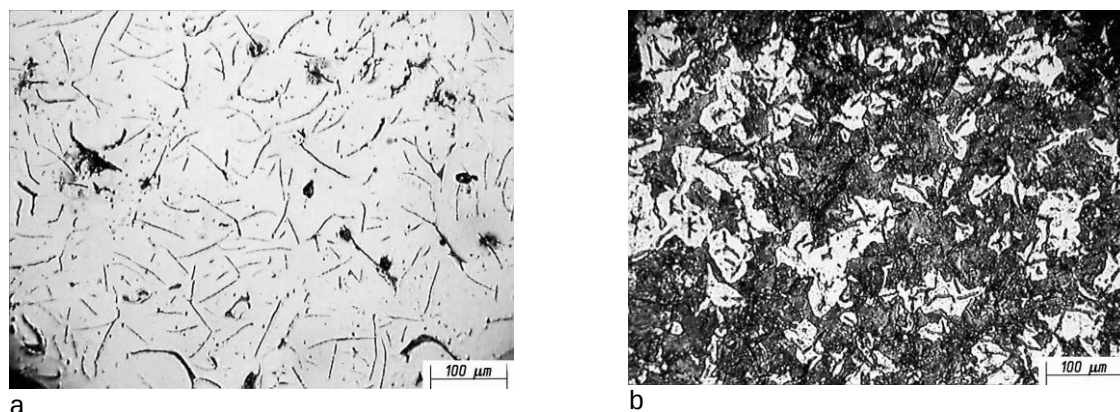


Figure 4 - The structure modified cast iron with 20% PM:
a – graphite inclusions; b – the structure of the metal base (after nital etch)

Conclusions.

Thus, BP is a promising charge material and after conducting additional research it can be recommended for the manufacturing of both non-

critical (grinding bodies, loads, sanitary manholes, plates for flooring, decorative castings) and critical (workpieces of piston rings, etc.) cast iron products.

References

1. Splat na osnove zheleza po TU U 27.1-00194731-001:2011 Available at: <http://ztmc.zp.ua/ru/produksiya/splavnaosnovzheleza> (accessed 5 April 2015).
2. Azarov I. I., Tkachenko E. A., Berkun M. N. Legirovanie chugunov otkhodami proizvodstva titana [Alloying cast irons production waste of titanium] Nemetallicheskie vklucheniia i gazy v liteinykh splavakh: tez. dokl. nauch. – tekhn. konf. (6-8 sentiabria 1988). [Non-metallic inclusions and gases in the casting alloys: abstracts of scientific and technical conference. (6-8 September 1988)]. Zaporozh'e: ZMI, 1988, pp. 218 – 219. (in Russian).
3. Iuzvak V. M., Tkachenko E. A., Berkun M. N. Ispol'zovanie otkhodov rudotermicheskogo proizvodstva titana dlia polucheniiia serogo chuguna [Use of waste ore-thermal titanium production for cast iron] Povyshenie tekhniko-ekonomicheskikh pokazatelei proizvodstva i kachestva produktsii liteinykh tsekhov predpriatii tsvetnoi metallurgii : tez. dokl. nauchn. tekhn. soveshchaniia (16-18 sentiabria 1986, g. Novosibirsk). [Increasing technical and economic indices of production and product quality foundries non-ferrous metallurgy: Proc. rep. Scien. techn. Meeting (September 16-18, 1986, Novosibirsk).] – Moscow.: TsNIIETSM, 1986, pp. 20 – 21. (in Russian).
4. Azarov I. I., Tkachenko E. I., Bondarenko I. N., Berkun M. N. Struktura i svoistva SCh, legirovannogo otkhodami rudotermicheskogo proizvodstva titanovykh shlakov [Structure and properties of cast iron alloyed with waste ore-smelting production of titanium slag]. *Liteinoe proizvodstvo. – Foundry*, 1989, no.5, p. 29. (in Russian).
5. Denisov S. I., Subbotin Iu. *Metallurgii i khimii titana. TII: Ispol'zovanie titanistogo chuguna dlia proizvodstva tekhnicheskoi drobi* (Metallurgy and Chemistry of of titanium, Vol. II: Use of titaniferous iron for the production of a technical shot). Moscow, Metallurgii Publ, 1962, pp. 30 – 32. (in Russian).
6. Rudnitskii V. L., Rudnitskii M. L., Kornienko E. N. Chugun iz otkhodov titanovogo proizvodstva [Cast titanium production from waste]. *Liteinoe proizvodstvo. – Foundry*, 1974. no.10, pp. 39 – 40. (in Russian).
7. Zhukov A.A., Ianchenko A.B., Davydov S. V. Tekhnologicheski stabil'nye protsessy polucheniiia otlivok povyshennoi prochnosti i plastichnosti [Technologically stable processes for the production of castings increased strength and ductility]. *Liteinoe proizvodstvo. – Foundry*, 1992, no.1, pp. 12 - 14. (in Russian).
8. Shul'te G. Iu., Ianchenko A. B. Antifriktsionnyi vysokosernisty kovkii chugun [Antifriction sour ductile iron] Antifriktsionnye i iznosostoikie chuguny : tez. dokl. mezhd. nauch. – tekhn. konf. (15-17 sentiabria 1992) [Anti-friction and wear-resistant cast iron: mes. rep int. scientific. - Techno. Conf. (15-17 September 1992).] Vinnitsa, 1992, p. 16. (in Russian).

Article has arrived on February 16, 2015

UDK 669.162.231

*S. Karpenko, L. Gres, V. Ivashchenko, V. Naboka, A. Fomenko, S. Safonov,
M. Ivanov. **

Studies to identify origins of the heat exchangers' low stability to heat combustion particles in the DP-2 Cowper stoves at the OJSC Zaporozhstal

Показано, что основной причиной низкой стойкости теплообменников для нагрева компонентов горения является низкотемпературная серноокислотная коррозия металла. Для ее устранения необходимо усовершенствовать как конструкцию теплообменников, так и температурно-тепловой режим их эксплуатации.

Показано, що основною причиною незначної стійкості теплообмінників для нагрівання компонентів горіння є низькотемпературна сірчаноокислотна корозія металу. Для її знешкодження необхідно удосконалити як конструкцію теплообмінників, так і температурно-тепловий режим їх експлуатації.

It's shown that the root cause of the heat exchangers' low stability to heat combustion particles is the low-temperature sulfuric acid corrosion of metal. It's required to improve both structure of heat exchangers and temperature and thermal rates to fix it.

Introduction. Heating value of the blast-furnace gas cannot support the preset temperature of blast (1200-1250 °C). Blast-furnace gas is to be enriched with natural gas to keep the corresponding temperature under the Cowper blast heater dome (1350-1400 °C). Thereby the more preferred method is to preheat combustion constituents in the heat exchangers by means of discharge flue gases heat recovery [1]. For this matter heat exchangers of different designs are being widely used by leading European companies [2, 3].

Actual status of issue. For the first time in Ukraine the heat exchanger system to heat combustion constituents was implemented at ДП-2 of OJSC Zaporozhstal in 2004 and that made it possible to heat blast up to 1200-1220 C and save 13-15 million m³/year of natural gas.

However in 3, 5 years the heat exchanger was broken. Examinations showed [4] that the root cause of the heat exchanger tube damage was the low-temperature sulfuric acid corrosion.

The first heat exchanger lifetime to heat blast-furnace gas was 8, 2 years and after replacement and improvement of thermal conditions it's still working.

In April 2015 during overhaul repairs of III-class blast furnace examination of heat exchanger with the 2,4 years life time was held.

Its tube was satisfactory: the tube space of low-temperature section near entry point of the blast-furnace gas was partially filled with deposits that could be easily removed. An average mass of deposits had chemical composition as follows (Table 1)

Table 1 - Chemical composition of the deposits' average mass, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	S
1,84	0,56	0,56	0,14	44,77	56,45	0,16	0,21	0,50	7,83

It's obvious that these deposits as shown previously [4] are residual dust of blast furnace gas and the product of chemical reaction of sulfuric acid and metal.

Reconstructive maintenance of heat exchanger to heat air was held twice. The first lifetime was 3, 5 years and the second one was 2, 3 years. The reason for the last shut down was low gas tightness and because of pipe cracks some air mixed with flue gases leading to significant increase of oxygen concentration. As these burnt flue gases were used to

prepare Pulverized coal drying agent where there were oxygen limits the heat exchanger was shut off. In 4 years during the blast furnace maintenance (22 December, 2014) it was disassembled and replaced and set to work in January, 2015.

Studies of heat exchanger to heat air after its disassembly

Inspection of heat exchanger before the first reconstructive maintenance detected that the root cause of destruction was the low-temperature sulfuric acid corrosion. It's formed once the temperature of

* Karpenko Sergey, Chief Executive Officer of Concern SouzEnergo,
Gres Leonid, Professor of National Metallurgical Academy of Ukraine, DEA,
Ivashchenko Valery, the First Vice Principal of National Metallurgical Academy Of Ukraine, DEA,
Naboka Vladimir, Chief of the Technical Department at OJSC Zaporozhstal, Ph.D. in Engineering Science,
Fomenko Aleksander, Key Specialist on Agglomeration and Blast-Furnace process at OJSC Zaporozhstal,
Safonov Sergey Yevgenyevich, Blast Furnace Shop Supervisor at OJSC Zaporozhstal

152 Ivanov Michail, Researcher of National Metallurgical Academy of Ukraine.

Reviewer Gubinskiy Mihail, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

the tubes wall is lower than the dew point of sulfuric acid. During operating period the temperature of flue gases at the heat exchanger outlet was often 90-110 °C that is much lower than the temperature of dew point (120-125 °C) for the available concentrations of sulfur oxides.

The temperature and thermal rates have been changed after the first reconstructive maintenance of the heat exchanger. However it was practically impossible to keep it during autumn and winter period.

Heat exchanger check before the second reconstructive maintenance showed that the condition was better than it was previously.

The two top high-temperature sections were in satisfactory condition. Tubes were not corroded; there were no any deposits both inside and in the tube space. Outer surface of tubes was a little oxidized and had light brown color specific for oxidized surfaces in the ambient air (pic. 1). Oxidized coating had exactly 0, 1-0, 2 mm thickness and tightly fitted

to the outer tube surface. Tubes had similar condition at the inner surface.

Condition of the two low-temperature sections is different in comparison with the previous one. Tube space within the full length (3520 mm) is filled with yellow-gray substance in a form of irregular caked granule with an average diameter of 2-6 mm (pic. 2.). This substance is loose and separated and destroyed to singular granule under some efforts. At a distance of 500-600 mm from the tube plate cold air inlet the tube space is thoroughly filled with the deposits thus this part of tubes was not washed by flue gases (pic. 3). Then tube space is filled with 60-80% of deposits along the path of the air movement as far as tube baffle fitting (1160-1260 mm).

Tube gap till the end of sections is not practically changed and filled with 20-40% of deposits. There are no deposits inside the tubes where the air flows and inner surface has oxidized coating with the thickness of 0, 1-0, 2 mm (pic. 4.)



Figura 1 - General view of the top high-temperature section of heat exchanger to heat air



Figura 2 - Middle part of low-temperature section



Figure 3 - Low-temperature section adjoined with the cold air inlet

Deposits at the tubes surface of these sections lengthwise are porous and layered. The first coating found at the tube surface is similar to the tube coating at the top sections. The second coating with the thickness of 1, 5-2, 0 mm has metallic dark brown color similar to scale. It can be easily removed from the first coating. The third coating (2, 5-3, 0 mm) is a transient layer between the second coating and the substance filled the tube space. It has dark yellow color and can be easily removed as well.

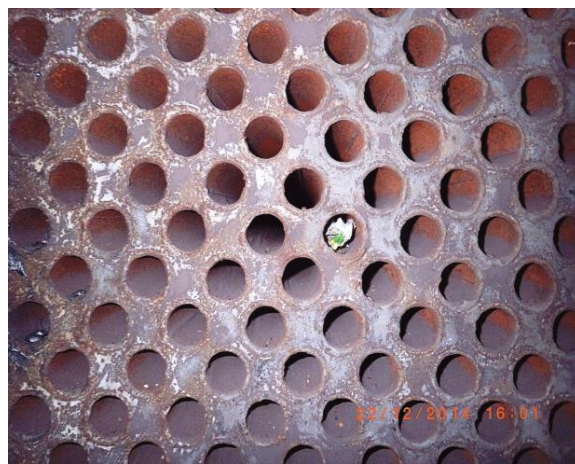


Figure 4 - Condition of pipes and tube plate of the low-temperature section at the cold air inlet

Therefore visible traces of low-temperature tube corrosion as previously identified were not observed.

Chemical analysis of deposits in the heat exchanger has been made (table 2)

Sample 1. Deposits in the tube space

Sample 2. Transient layer between deposits in the tube space and tubes

Sample 3. Oxidized coating at the tube surface

Table 2 - Chemical analysis of deposits in the heat exchanger to heat air, %

Sample #	SiO ₂	AlO ₃	CaO	MgO	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	ППП*	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	S
1	0,34	0,12	0,85	0,08	26,51	14,31	21,95	59,75	0,06	0,33	0,14	18,21
2	0,22	0,15	0,39	0,07	56,46	1,30	79,29	18,14	0,06	0,16	0,15	2,47
3	0,36	0,13	0,27	0,17	84,99	—	—	—	0,07	0,14	0,43	0,142

ППП*— loss on ignition.

It is obvious that the maximum quantity of sulfur (18, 21 %) is in the tube space deposits and iron in the oxidized coating at the tube surface (84, 99 %). Availability of other elements (SiO₂, Al₂O₃, CaO and others) in the deposits is associated with their contents in the residual dust of the combustion blast – furnace gas. Dust comes to the heat exchangers with

fan air and gas and it's justified by the chemical composition of dust (table 3)

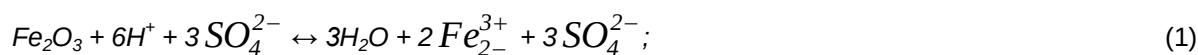
Surveys demonstrated that the quantity of filled deposits along the tubes length varies. It's maximum at the part of the cold air supply then it's dropped along the length of cold section tubes. There are no deposits at the hot section of the heat exchanger.

Table 3 - Chemical composition of dust, %

Description	SiO ₂	Iron oxides	MnO	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	S
1. Fan Air Dust	9,30	18,30	0,74	18,50	1,20	1,44	6,25
2. Blast Furnace Dust	9,66	52,52	0,11	10,75	0,99	—	0,45

Low-temperature corrosion is a multi-stage process taken place at the surface of the steel tubes and

accompanied by formation of deposits. This process can be described as follows:



It appears that the corrosion products consist of sulfate and ferric oxides; it is confirmed by the chemical test of the tube deposits (table 2)

Therefore deposits in the tube space of the heat exchangers are the products of sulfuric acid corrosion and residual dust of blast-furnace gas coagulated as a result of condensation.

Summary.

Preheat of the Cowper blast heater combustion constituents by means of discharge flue gases heat recovery provides an opportunity to keep the blast temperature at the level of 1200-1220 °C using blast-furnace gas only saving 13-15 million m³/year of natural gas per one blast furnace.

The root cause of the heat exchanger tube damage is the low-temperature sulfuric acid corrosion. Flue gas temperature at the output point of heat exchangers were often up to 110 °C that was much

lower than the dew point temperature (120-125 °C) for available concentration of sulfuric oxides.

Heat exchanger lifetime to heat flue gas is higher than to heat air because the initial gas temperature is 50-60 °C and changes a little within a year.

Deposits in the tube space of the heat exchangers are the products of sulfuric metal corrosion and residual dust of blast-furnace gas coagulated as a result of condensation

Available design of heat exchangers and operating condition do not guarantee long lifetime. Hence it's required to improve both structure of heat exchangers and temperature and thermal rates as well and that should enable temperature increase of exhaust flue gases in such a manner it would be 15-20 °C higher than the sulfur acid dew point temperature.

Reference

1. Teploobmenniki domennykh pechey: Monografiya. / L.P. Gres, S.A. Karpenko, A.E. Milenina / pod obshchey red. d.t.n., prof. L.P. Gresa. – D.: Porogi, 2012. – 491 s.
2. Peter Heinrich. Heat recovery in blast furnace stove plants /MPT/ "Metallurgical plant and technology", 1982. – # 3. – R. 20-35.
3. Bayer V., German G., Mering G.G., Vesterdorf H. Zamena vyisokokaloriynogo gaza v koksodomennoy smesi domennyim gazom i ispolzovanie tepla othodyaschikh gazov vozduhonagrevateley // Chernyye metally, 1986. – # 24. – S. 38-44.
4. Gres L.P., Milenina A.E., Karpenko S.A. Povyishenie sroka sluzhbyi sistemyi utilizatsii teplotyi othodyaschikh dyimovykh gazov bloka domennykh vozduhonagrevateley // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost, 2011. – # 2. – S. 14-16.

Article has arrived on February 02, 2015

UDK 620.197:669.2

A. Vnukov, A. Golovachev*

The influence of electro deposition conditions to properties of zinc coating applied on cast iron products

Studied combined influence of technological factors of the electrolysis process (current density, temperature and electrolyte concentration of the main components) on the properties of galvanic zinc coatings on cast iron products. Defined optimal levels of the main technological parameters of zinc electroplating on cast iron products to ensure specified performance of coatings during the entire period of operation.

Изучены закономерности совместного влияния технологических факторов процесса электролиза (плотности тока, температуры электролита и концентрации основных компонентов) на свойства гальванических цинковых покрытий на чугуновых изделиях. Определены оптимальные уровни основных технологических параметров электроосаждения цинка на чугуновые изделия с целью обеспечения заданных характеристик покрытий во время всего периода эксплуатации.

Вивчено закономірності спільного впливу технологічних факторів процесу електролізу (густини струму, температури електроліту і концентрації основних компонентів) на властивості гальванічних цинкових покриттів на чавунних виробах. Визначені оптимальні рівні основних технологічних параметрів електроосадження цинку на чавунні вироби з метою забезпечення заданих характеристик покриттів під час усього періоду експлуатації.

Formulation of the problem. d to protect against corrosion of machine elements, fastening parts, steel sheets, wire, consumer goods parts, etc. All those parts and elements are used in open air of different climatic areas, in conditions of atmosphere polluted by SO_2 , in closed premises with temperate humidity and in premises contaminated with gases and combustion products. Besides, zinc coatings are used for protection against corrosion of water supply pipes, feed tanks, domestic goods (made of ferrous metal) which are in contact with fresh water at the temperature not higher than 60-70°C and for protection of ferrous metal parts against petrol and oil (petrol tanks, petrol-and-oil pipelines), etc. [1].

In order to carry out the process of zinc coating there are different methods: such as parts and articles dipping into molten zinc (hot dip galvanizing), carburization (diffusion or sherardizing method), metalizing by hot metal spraying from atomizer, contact and electrolytic methods. The most widespread methods in industry are hot dipping and electrolytic ones.

Electrolytic method - the most effective and perfect method of zinc coating which is widely used in industry for protection of steel and cast iron products against corrosion. There are a number of significant advantages in it comparing to other methods of zinc coating [2]:

- during electrolytic zinc coating of steel and cast iron metal products the alloy between iron base and zinc doesn't form. That is why zinc coating doesn't contain addition of main metal, its contamination by other metals (iron, lead) is quite insignificant and their number is not higher than one hundredth of %;
- electrolytic zinc coating produced under normal conditions has less brittleness than zinc coating

applied by other methods, it has higher plasticity and good adhesiveness with main metal;

- electrolytic method allows to make precise control of the number of anything applied on zinc surface and to produce quite uniform coating on articles of not difficult shape. In view of this zinc consumption for coating is less than during other methods. Zinc loss which is inevitable during hot dipping in this case is quite insignificant but metal saving during electrolytic method makes up 50% and even more.

In a course of zinc coating process some malfunctions can occur resulting in coating separation. In case of this defect the corrosion resistance of product goes down as a whole.

Reasons for such coating defect can be in consequence with the influence of a factor belonging to one of the following groups of process parameters [3, 4]:

- parameters of product surface preparation before coating application;
- electrolyte composition for zinc coating;
- process parameters for zinc coating (modes of coating).

Mechanism of influence of electrolysis separate parameters to process of structure forming and to properties of cathode precipitate have been studied and presented in a number of works [5]. However, in order to control zinc coating properties and process of electro deposition effectively it is necessary to know mechanism of simultaneous influence of main parameters of electrolysis process to the structure and operation properties of coating.

In this connection the noticeable interest is paid to a question about the degree of influence of electrolysis parameters, i.e. quantity estimation of

*Vnukov Aleksandr, PhD, associate professor NMetAU,
Golovachev Artem, PhD, associate professor NMetAU.
Reviewer Hrichikov Valeriy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

their influence and simultaneous action of different factors, presence or absence of synergism when summary effect exceeds the action of each of them taken separately [6]. The decision of all these questions will permit to optimize electrolysis mode and to predict coating properties.

The aim and task of research.

The aim of research – the detection of optimum modes of zinc coating process and electrolyte composition in order to get continuous zinc coating on cast iron products of required corrosion resistance and good adhesion.

The task of research – to estimate the degree of simultaneous influence of current density and electrolyte temperature and the concentration of its main components to corrosion resistance, thickness and structure of zinc coating on cast iron products.

Methods of research.

Fragments of water supply pipe couplings with thread surface made of grey cast iron without any special surface treatment were taken as samples for zinc coating application.

The process of electrolytic deposition was carried out with the use of zinc soluble anode according to the mode maximum approximated to conditions used on industrial areas of galvanization.

Zinc coating was carried out in electrolyte of the following composition, g/l:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250-500 g/l;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 80-200 g/l;
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 50 g/l;
- трилон Б – 1 g/l

Corrosion testings were carried out in conditions imitating salt mist and in hydraulic chamber Г-4.

Results of testings.

In a course of testing two series of testings have been carried out.

In the first series simultaneous influence of current density (i_k , A/дм²), concentrations of zinc vitriol (C_{ZnSO_4} , g/l) and concentrations of sodium sulphate ($C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, g/l) for coating corrosion resistance were studied.

In second series simultaneous influence of current density (i , A/дм²), concentrations of zinc vitriol (C_{ZnSO_4} , г/л) and electrolyte temperature (t , °C) to coating corrosion resistance were studied.

Negative mass index (K_m , g/m²·hour) calculated after testings in hydraulic chamber Г4 and degree of surface corrosion damage (X_A , %) which was determined after testings in conditions of liquid static action (3 % NaCl) were used as corrosion resistance indices. As well as detection of coating corrosion resistance the evaluation of coatings look, thickness and structure was carried out by metallographic method.

For processing of received data methods of mathematical statistics were used in particular method of complete factor experiment (ПФЭ 2³) which permits to evaluate received data and to build mathematic models for quite accurate evaluation of the degree of influence of all above factors to coating properties.

Levels of factors based on two series of testings are given in Tables 1 and 2.

Table 1 - Factors levels in the first series of testing

Interval of variation and factors levels	Current density, i_k , A/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, г/л
Code symbolism	X_1	X_2	X_3
Zero level $X_i=0$	2	150	140
Interval if variation ΔX_i	1	100	60
Low level $X_i=-1$	1	250	80
Upper level $X_i=+1$	3	500	200

Table 2 - Levels of factors in the second series of experiments,

Interval of variation and factors levels	Current density, i_k , A/дм ²	C_{ZnSO_4} , г/л	Temperature, t , °C
Code symbolism	X_1	X_2	X_3
Zero level $X_i=0$	2	150	40
Interval if variation ΔX_i ΔX_i	1	100	20
Low level $X_i=-1$	1	250	20
Upper level $X_i=+1$	3	500	60

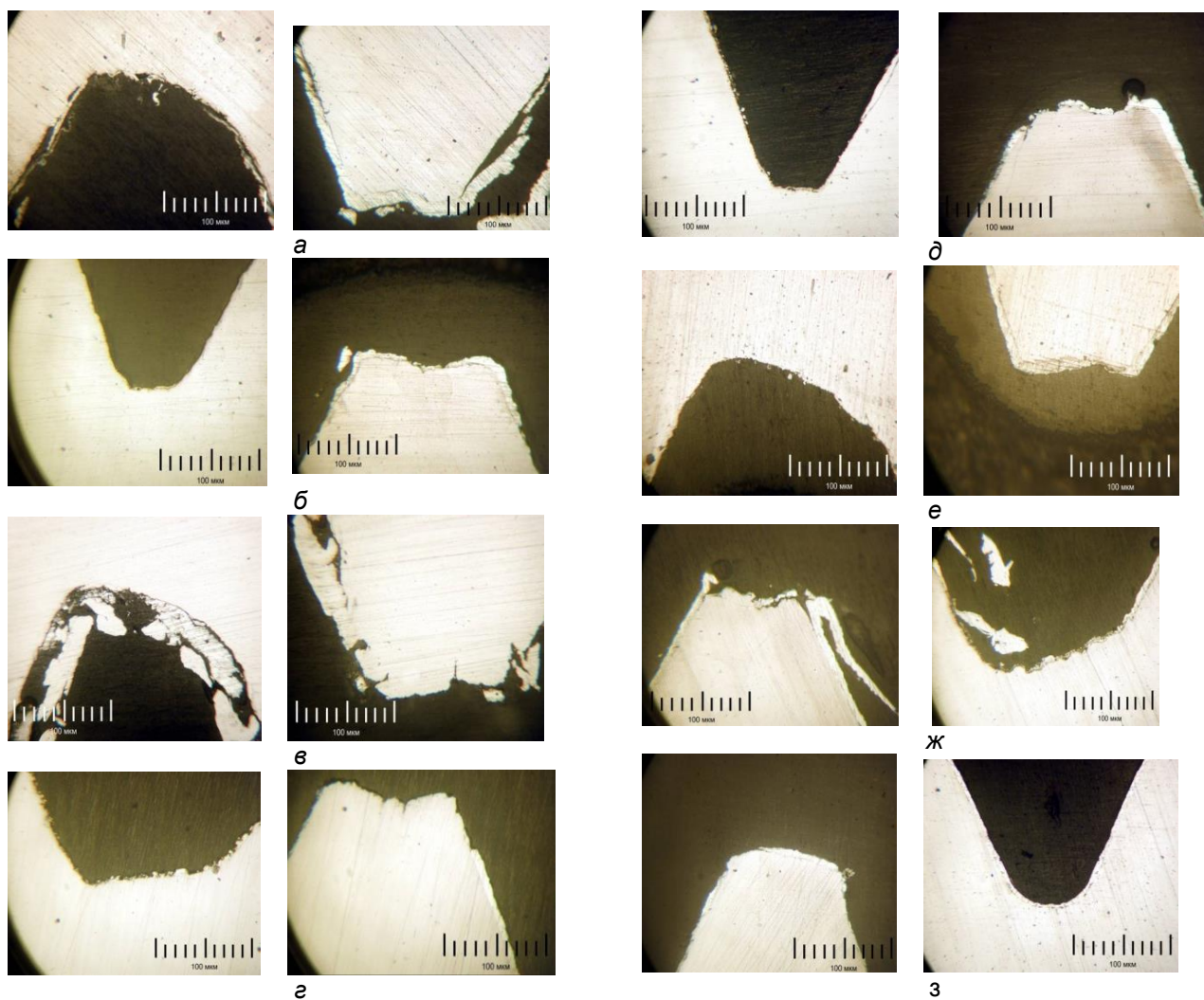
Results of detection of coating corrosion resistance after two series of testing are given in Tables 3 and 4.

After processing of experiments data equations of mathematical models were received and they are given in Table 5.

Results of metallographic research of coatings thickness and structure in two series of testing are given in pictures 1 and 2.

Table 3 - Results of detection of coating corrosion resistance in the first series of testing

№ of testing	Factors			$K_m, \text{g/m}^2 \cdot \text{hour}$	$X_A, \%$
	$i_K, \text{A/dm}^2$	$C_{\text{ZnSO}_4}, \text{g/l}$	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \text{g/l}$		
1	3	500	200	0,0053	2
2	1	500	200	0,048	80
3	3	250	200	0,0064	5
4	1	250	200	0,037	60
5	3	500	80	0,0057	2
6	1	500	80	0,042	75
7	3	250	80	0,0071	7
8	1	250	80	0,033	60



Picture 1 - Micro photos of zinc coatings produced in different modes in the first series of testing: а - 1 A/dm², 500 g/l ZnSO₄, 200 g/l Na₂SO₄; б - 3 A/dm², 500g/l ZnSO₄, 80g/l Na₂SO₄; в - 1 A/dm², 500 g/l ZnSO₄, 80 g/l Na₂SO₄; г - 3 A/dm², 500 g/l ZnSO₄, 200 g/l Na₂SO₄; д - 1 A/dm², 250 g/l ZnSO₄, 200 g/l Na₂SO₄; е - 3 A/dm², 250 g/l ZnSO₄, 200 g/l Na₂SO₄; ж - 1 A/dm², 250 g/l ZnSO₄, 80g/l Na₂SO₄; з - 3 A/dm², 250g/l ZnSO₄, 80 g/l Na₂SO₄

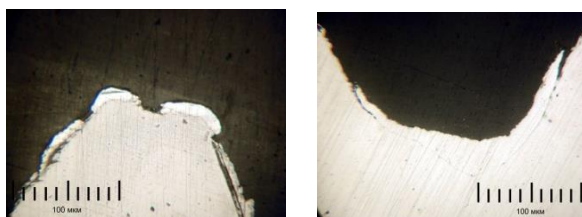


Figura 2 - Micro photos of zinc coatings produced in the second series of testing: 1 A/dm², 500g/l ZnSO₄, 60°C

Table 4 - Results of detection of coating corrosion resistance in the second series of testing

№ of testing	Factors			K_m , g/m ² ·hour	X_A , %
	i_k , A/dm ²	C_{ZnSO_4} , g/l	t , °C		
1	3	500	60	0,022	10
2	1	500	60	0,19	90
3	3	250	60	0,031	15
4	1	250	60	0,10	80
5	3	500	20	0,0053	2
6	1	500	20	0,042	75
7	3	250	20	0,0071	7
8	1	250	20	0,033	60

Table 5 - Mathematic models equations

Series of testing	Equation
1	$K_m = 4,588 - 2,412 \cdot i_k - 0,0431 \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,0305 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,022 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,0097 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} + 0,000465 \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,00188 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4}$, g/m ² ·hour $X_A = 10,074 - 6,0543 \cdot i_k - 0,0406 \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,023 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,035 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,011 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4} + 0,0017 \cdot C_{ZnSO_4} \cdot C_{Na_2SO_4}$, %
2	$K_m = 5,355 - 3,513 \cdot i_k - 0,0221 \cdot C_{Na_2SO_4} - 0,02 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,011 \cdot i_k \cdot C_{Na_2SO_4} + 0,0033 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4}$, g/m ² ·hour $X_A = 15,366 - 7,56 \cdot i_k + 0,09 \cdot C_t - 0,019 \cdot C_{ZnSO_4} + 0,081 \cdot i_k \cdot C_t + 0,005 \cdot i_k \cdot C_{ZnSO_4}$, %

Conclusions.

1. The highest influence to corrosion resistance of zinc coating among discussed parameters has current density. With current density increasing from 1 to 3 A/dm² in both series of testing coating corrosion resistance increases too. In the first turn it is connected with a fact that with higher current density coating has significantly more dense structure and practically has no defects (picture 1, 3, e).

2. The increasing of zinc vitriol in solution leads to formation of more thick but less dense by structure coatings tend to cracking due to high level of stress

in coating (picture1, a, e). That is why it is possible to recommend zinc coating with not high content of ZnSO₄ in electrolyte (250-300 r/n).

3. The concentration of sodium sulphate in electrolyte practically doesn't influence to properties studied in preset interval of values.

4. The temperature increasing of electrolyte right up to upper point of variation interval leads to formation of dense but quite thin non continuous and easily separating coatings (picture 2). In this connection it is recommended to avoid temperature increasing of electrolyte during the process of zinc coating.

Reference

1. Shluger M. A. Galvanicheskie pokryitiya v mashinostroenii / M. A. Shluger. – M.: Mashinostroenie. 1985. – 240 s.
2. Ilin V. A. Tsinkovanie, kadmirovanie, olovyanirovanie, svintsevanie / V. A. Ilin. – L.: Mashinostroenie, 1983. – 87 s.
3. Dasoyan M. A. Tehnologiya elektrokhimicheskikh pokryitij / M. A. Dasoyan, I. Ya. Palmskaya, E. V. Saharova. – L.: Mashinostroenie. 1989. – 391 s.
4. Kudryavtsev N. T. Elektroliticheskie pokryitiya metallami / N. T. Kudryavtsev. – M.: Himiya,
5. Vnukov A. A. Issledovanie vliyaniya funktsionalnykh dobavok i sposoba podgotovki poverhnosti metalloizdeliy na protsess elektroosazhdeniya i svoystva tsinkovykh pokryitij / A. A. Vnukov, A. O. Simonov, V. O. Belaya // Novosti nauki Pridneprovya. – 2012. – # 1-2 – S. 55-60.
7. Vnukov A. A. Issledovanie sovmestnogo vliyaniya parametrov elektrokristallizatsii na morfologiyu i dispersnost chastits poroshka nikelya / A. A. Vnukov, A. N. Golovachev, V. A. Asmolkov // MiTOM. – 2012. – # 3-4 – S. 75-81.

Article has arrived on March 02, 2015

UDC 621.771.07

V.. Kalinin, N.Suslo, V. Krivosheyev, D.Navrotsky*

Cast iron processing by the bricketed modifiers for increase of properties of the cast grinding spheres

The effect of various modifiers disperse the quality of cast balls and justified their choice for the treatment of cast iron melts. It is established that the requirements proposed for use as a refractory modifiers responsible titanium carbonitride (TiCN). The study pilot batch of balls on the PJSC "ArcelorMittal Kryviy Rih" has shown an increase in their hardness from 45 to 60 HRC, operational stability - from 22 to 27% as well as reducing the cost of balls with 0,5 - 0, 8% to 0, 13 - 0.3% by weight of the ore processed.

Исследовано влияние различных дисперсных модификаторов на качество литых шаров и обоснован их выбор для обработки чугуновых расплавов. Установлено, что требованиям предлагаемым для использования в качестве тугоплавких модификаторов отвечает карбонитрид титана (TiCN). Исследование опытно-промышленной партии шаров на ПАТ «Арселор Миттал Кривой Рог» показало увеличение их твердости с 45 до 60 HRC, эксплуатационной стойкости - с 22 до 27%, а также уменьшение затрат шаров с 0,5 - 0, 8% до 0,13 - 0,3% от массы переработанной руды.

Досліджено вплив різних дисперсних модифікаторів на якість литих куль і обґрунтований їх вибір для обробки чавунних розплавів. Встановлено, що вимогам, пропонованим для використання в якості тугоплавких модифікаторів, відповідає карбонітрид титану (TiCN). Порівняльне дослідження дослідно-промислової партії куль та куль відлитих по діючій технології на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» показало збільшення їх твердості з 45 до 60 HRC, експлуатаційної стійкості - з 22 до 27%, а також зменшення витрати куль з 0,5 - 0, 8% до 0,13 - 0,3% від маси перероблюваної руди.

Introduction. By production in Ukraine of the pig-iron grinding spheres received the greatest application konveerno - kokilny sharoliteyny KKU-1 installation. Overall performance of spherical mills depends on quality and operational characteristics of the grinding spheres (productivity, quality of a grinding, etc.). The most important operational characteristics of spheres is the hardness and an udaroiznosostoykost since during the work of a mill spheres are exposed to blow and attrition. Indicators of operational characteristics, in turn, depend on quality of spheres: compliances to a chemical composition, existence of shrinkable defects, macro - and microstructures. Therefore the real research directed to increase of firmness of the grinding mm Ø60 spheres from the cast iron received by modifying disperse and nanodisperse (less than 0,1 microns or 100 nanometers) by materials is actual.

Research objective. The purpose of this work is decrease in defects of the pig-iron grinding spheres and increase of their operational characteristics (hardness, the shock durability and operational firmness) at preservation of productivity konveerno - kokilny sharoliteyny installation, and also development of recommendations about commercializing the production process of casting of quality spheres.

Main results. The most perspective direction in the field of modifying of chugun is use of nanodisperse modifiers which effectively influence crystallization of a graphite phase, primary grain of cast iron and nonmetallic inclusions, making active the last as the additional heterogeneous centers of

graphitization.

Considering process of modifying from a position of interaction of the modifying additives with pig-iron fusion, all applied materials can be divided into three groups: soluble, refractory and decomposed. The known modifiers of the graphitizing and sferoidiziruyushchy action (Si, Al, With, T i, Sr, Mg, RZM, Y, etc.), and also powders and the granules of metals having inokuliruyushchy effect on fusion belong to soluble additives. The powders of connections with high temperature of melting (TiS, TiN, TiSN, VC, ZRS, WC, etc.) having inokuliruyushchy effect belong to refractory slightly soluble modifiers. Treat the modifiers decomposed in fusion: SiC, Ca₂C, Si₃N₄, AlN graphitizing actions and Mg₂Si, Mg₃N₂, MgC₂ of sferoidiziruyushchy action. The comparative analysis of thermodynamic indicators of refractory slightly soluble connections allowed to arrange them in the row decreasing by the modifying efficiency: TiCN → TiC → ZrC → TiN → ZrN → VC → WC → B₄C → SiC. On the basis of the carried-out analysis for researches 4 nanomodifiers - TiCN, as TiS, B₄C and SiC are chosen and experimental swimming trunks on modifying of cast iron for smelting of the grinding spheres are carried out.

Settlement and experimental data showed that nanomaterials have rather high kinetic resistance in fusion, being almost evenly distributed on fusion height in a ladle. Shown to refractory inokuliruyushchy modifiers, connection of the titan with carbon and nitrogen - karbonitrid the titan (TiCN) is completely meeting requirements.

The macrostructure of the cast spheres validates the choice as the effective nanodisperse modifier - a

*Kalinin Vasilii, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor, Suslo Natalya, PhD, associate professor KMI KTU, Krivosheev Vladimir, leading research associate, PhD NMetAU, Navrotsky Denis, student NMetAU.
Reviewer Hrychikov Valeriy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

karbonitrid of the titan. The spheres cast from the modified TiCN of cast iron have insignificant shrinkable defects which are located in the middle of casting and do not lead to their split in use in comparison with a macrostructure of spheres from the unmodified and modified SiC, TiC and B₄C of chugun.

The analysis of results of the conducted researches showed that optimum amount of the modifying additive are 0,030 ... 0,035% of TiCN. At the same time the most effective structure of spheres is existence beat off depth to 10,0mm in a blanket, a transitional zone and a perlitno-ferritic matrix with fine graphite in a core [1].

When using nanodisperse materials by the most effective

their introduction to a ladle in the form of briquettes is. Requirements to the modifying briquettes are formulated and the production technology of briquettes by their pressing is developed [2-3].

Trial researches on definition of rational structure of briquettes are conducted. Processing of fusion carried out in a 1-ton ladle with a partition "a sandwich - process" and further pouring on a conveyor kokilnoy to installation at an expense of a nanodisperse karbonitrid of the titan (TiCN) in number of 0,030 ... 0,035% of the mass of metal.

In addition investigated influence of an organic briquette, binding on destruction, and time of its dissolution connected with it in fusion. Organic binding is natural polymer which part nitrate and acetic air with extremely high reactionary ability is. Intensive gasification of such briquettes allowed to combine process of dissolution of the modifier in fusion with processes of temperature increase on contact of a surface of a briquette with fusion and at the expense of it considerably to reduce time of its dissolution.

The analysis of results of the conducted researches on gasification of briquettes showed that process of its destruction is connected with a rupture of a body of a briquette under the influence of the internal pressure connected with release of gases from a briquette, in connection with higher calorific ability of a sheaf in comparison with calorific ability of a filler (TiCN), and also with release of the space in a briquette occupied binding (in connection with its gasification), leading to increase of porosity of a

briquette and gradual reduction of its sizes. In this regard, time of dissolution of a briquette due to penetration into this time of metal decreases with 8 ... 10 to 4 ... 5 min. and assimilation of the modifier to 95 ... 97% increases.

For definition of influence of temperature of filling at a size of shrinkable defects computer modeling of processes of filling and crystallization of cast iron in the chill mold conveyor kokilnoy installations is carried out.

The analysis of results of modeling showed that temperature increase of filling of spheres to 1380 °C increases the volume of shrinkable sinks. Proceeding from the received results filling temperature within 1280 - 1320 °C is recommended.

Results of tests of mechanical properties of spheres of the trial party cast on konveerno - the PAO "Arselor Mittal Kryvyi Rih" kokilny sharoliteyny installation, showed that the hardness of spheres from the modified cast iron in comparison with spheres of serial technology increased on average with 45 to 60 HRC, shock firmness - from 25 to 32 blows.

Operational tests of the spheres modified by the bricketed nanodisperse material showed that their operational firmness is 22-27% higher, than spheres of a mass production; the expense of spheres decreased with 0,5 ... 0,8% to 0,13 ... 0,30% of mass of the processed ore.

Conclusions.

1. It is established that the most effective modifier when casting is nanodisperse (less 0,1mkm) powder of a karbonitrid of the titan (TiCN). The technology of input of nanomaterial in the form of briquettes, at which dissolution time with 8 ... 10 to 4 ... decreases, is developed and underwent 5 min. trial testing and assimilation of the modifier to 95 ... 97% increases.

2. It is cast it is skilled - a production lot of spheres from the cast iron modified by briquettes on the basis of nanodisperse TiCN and comparative test them with the spheres cast on the operating technology PAO "Arselormittal Kryvyi Rih" is carried out. The analysis of results of researches showed that the hardness of spheres increased on average with 45 to 60 HRC, operational firmness increased from 22 to 27%, and the expense of spheres decreased with 0,5... 0,8% to 0,13 ... 0,3% of mass of the processed ore.

Reference

1. Kalinin V.T. Tehnologicheskie osobennosti proizvodstva lityih sharov povyishennogo kachestva / V.T.Kalinin, N.V.Suslo // Visnik Krivorizkogo tehnichnogo unversitetu, випуск 23, 2009. – S. 87- 91.
2. Patent na korisnu model # 60677 UkraYina, MPK S22S 35/00. Kompleksniy briketovaniy mo-diflkator / V.T. Kallnln, N.V. Suslo. - # 201014512; zayavl. 06.12.2010; opubl. 25.06.2011, Byul. # 12 – 4s.
3. Patent na korisnu model # 61091 UkraYina, MPK S22S 35/00. Briket-modiflkator dlya obrobki chavunu / V.T. Kallnln, N.V. Suslo, O.O. Kondrat. - # 201014555; zayavl. 06.12.2010; opubl.11.07.2011, Byul. # 13 – 4s.

Article has arrived on December 25, 2014

UDC 621.774.353

*A. Chuev, N. Panyushkin, Y. Frolov**

Increasing of surface quality for seamless pipes, rolled on units with a three-roll piercing mill.

Shown that with increasing the wear of rolls is need to use a mandrel with smaller diameter and with appropriate adjustment of rolls position for appearance prevention of the internal defects. Proposed the new calibration of rolls for tool wear minimization.

Показано, что с развитием износа валков для предотвращения появления внутренних дефектов необходимо использовать оправки меньшего диаметра с изменением настройки положения валков. Для минимизации износа валков предложена калибровка валков прошивного стана.

Показано, що з розвитком зносу валків для запобігання появі внутрішніх дефектів необхідно використовувати оправки меншого діаметру зі зміною налаштування положення валків. Для мінімізації зносу валків запропоновано калібрування валків прошивного стану.

Introduction. One effective way to produce high-strength seamless casing is hot rolling at tube rolling aggregate 140 (TPA-140) with a two-stand longitudinal rolling mill (LRM). However, as the production practice shows, production of pipes according to API Spec 5CT quality level PSL-2 is complicated by the presence of surface defects, detected by ultrasonic inspection (UT) pipes of strength class P110 with the configuration on the reference artificial defects at a depth of 5% of the wall thickness. The most tangible in terms of the economics are manufacturing defects of the inner surface that are uncorrectable [1]. In particular, these defects include internal flaws, which are formed by oblique rolling.

Research objective. The main criterion to prevent the formation of internal flaws at oblique rolling is to provide the billet diameter reduction to the toe of the mandrel by limited quantity of 6-8%. As it appears, this deformation value excludes opening of the cavity on the toe of the mandrel and provides a stable grip. In practice, the configuration of piercing mill does not take into account changes in the shape and size of the roll gap in the piercer when rolls surface worn out. To compensate wear during operation of the piercing mill, rolls are adjusted to save capture. Adjustment of rolls on a random value, based on subjective factors - increase the risk of exceeding the critical breakdowns on front toe of the mandrel, and consequently, flaws formation on the inner surface of pipes. The process become more complicated by the need of piercing different diameters and wall thicknesses sleeves. The research on piercing process including a roll wear allowed to calculate deformation parameters in a way so that the adjustment of the position of the rolls compensating their wear does not increase the level of rejection of internal flaws. [2]

The problem of optimal reduction in front of the toe of the mandrel in oblique rolling mills is particularly relevant when applying of hump roll calibration. As shown by rolling simulations - the presence of the hump of a certain size, at the inlet cone of the rolls, forces to use increased compression at the beginning of the rolls campaign. To reduce deformation to the toe of the mandrel and to ensure defect-free piercing was primarily modeled, manufactured and tested in industrial environments classic calibration without humps. For the inlet cone angle was chosen $2^{\circ}30'$. The angle of output cone was left unchanged - $3^{\circ}20'$.

Reduced reductions to the toe of the mandrel is achieved by increasing its crimp advance. It was also reduced length of crimps by 30 mm (from 40 mm to 10 mm). Such changes in rolls calibration require an increase in the length of the mandrel piercer by a corresponding amount available for the whole stock.

Taking into account of necessity of change from electricspark doping, to provide the best conditions to capture and enhance the axial speed stability on the inlet cone of the rolls were applied groove radius of 15 mm, a depth of 1 mm. Type of the experimental calibration is shown in Fig. 1. Photo of the roll shown in Fig. 2.

Experimental Calibration on rollers provided the possibility of applying reduced to 5.5% reductions to the toe of the mandrel in the initial period of operation of the rolls. However, after 800 m rolled pipe - rolls wear appeared (Fig. 3), the required reduction of the distance between the rollers and thus increasing the mandrel compresses front toe.

Observations have shown that during operation the rollers worn areas of the inlet cone of the rolls are parallel to each other. This forms inverse comb that travels toward the pinch rolls when worn. In order to ensure capture in this case, the approximation is

*Chuev Anatoliy, head of service, "Interpipe"

Panyushkin Nikola, PhD, associate professor NMetAU

Frolov Yaroslav, PhD, associate professor NMetAU

Reviewer Grigorenko Vladimir, PhD, associate professor NMetAU

carried out on rolls.

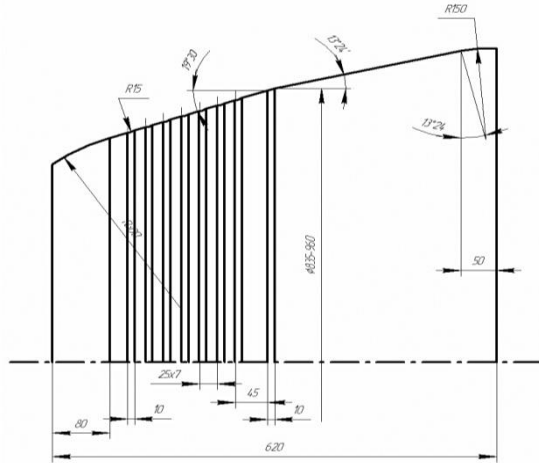


Figura 1 - Experimental calibration of rolls in piercing mill



Figura 2 - The roll piercing mill with an experimental calibration

At stable piercing process, and absence of other objective criteria for settings, in such cases may be exceeded allowable compression, which leads to an increase in the probability of formation of internal flaws. In this case, an important aspect of ensuring the predetermined deformation parameters and the predicted position of the metal contact point and mandrel for a defect-free application of piercing is to use of reduced diameter of the mandrel. Adjustment of the size of the mandrel depends on the required change of position of the rolls and allows predictable wear. This condition is generally expressed in reducing compressions to toe around the mandrel by an amount of 2%.

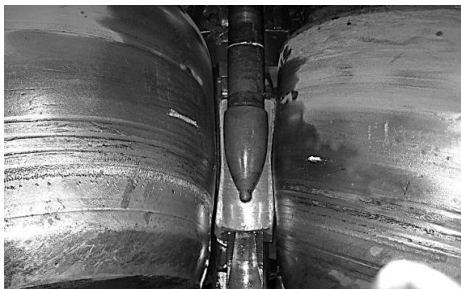


Figura 3 - The tool piercing mill after rolling 800 tons of pipes (mandrel is pushed upstream rolling).

Implementation of monitoring the position of the rolls and determining the actual dimensions of the

deformation with given model wear possible to introduce control software, which by day campaign rolling occurs adjustment to "electronic rolling table" rolling magnitude inner diameter of the sleeve, and hence the diameter of the mandrels used in the permissible range. This approach allows for the readjustment of tool position piercer related to wear and tear rolls to create the best conditions of piercing without rollers change.

Thus, the use of an experimental calibration of humpless piercer rolls together with the adjustment of the size of the mandrels and the corresponding change of tuning parameters on piercing mill reduced the captive formation on the inner surface of pipes. The average increase in the yield was 6.98 tons of pipes per week for the weekly production volume of 3.4-3.8 tonnes.

Commercial operation of the piercing mill rolls with an experimental calibration confirmed the correctness of the aspect ratio of the calibration sites, in order to reduce the formation of flaws on the inner surface of pipes throughout the week-long campaign rolls. At the same time, it was noticed by increased wear of the rolls with the experimental calibration, which in the production of the weekly program (transshipment from one to the other), more than 3.8 thousand tones at the end of the campaign was creating difficulties for separate pipe sizes.

On the basis of the actual settings for piercer and simulation results based on the deformation roll wear, correction of the experimental calibration was done. The form of the inlet cone to form a "small" humps that does not require significant adjustment of tuning parameters, but increase the duration of the period of the rollers without creating back-cones and slowing sectional meeting of billet with rolls leading to the pinch of rolls due to their wear.

The latter is most important, since slowing sectional meeting of billet with rolls leading to the pinch of rolls defines the required information for the secondary capture, respectively, compression increases both at necking and to the toe of the mandrel, increasing the risk of flaws formation on the inner surface of the hollows.

Considering the cases of the formation of cuts on the exterior surface of the hollows due to the local wear out of the inlet section reduces the number of lines of the grooves on the inlet cone of the rolls (Fig. 4).

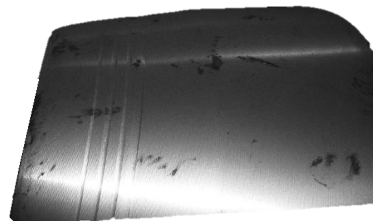


Figura 4 - The piercing mill rolls corrected calibration.

This calibration of piercing mill rolling provided the opportunity of piercing for the entire company rolls

within the permissible amount of reduction to the toe of the mandrel.

This provided a reduction in the formation of internal flaws on the pipes more than 6 times and an increase in production capacity of more than 360 tons a year.

Conclusions. The gradual increase of the wear of the piercing mill rolls necessitates adjustment of their position, which leads to an increase in deformation at the mandrel front toe, causing new defects on the inner surface of the hollows.

Controlling the roll wear and use mandrel corresponding diameter allows not exceed the critical compression to the toe of the mandrel and lead the process of the piercing without the formation of defects on the inner surface of the hollows. At significant deterioration of the rolls working surface - optimum settings of piercing can be achieved by using a smaller diameter mandrel.

The proposed approaches to the design of piercing mill rolls calibration can reduce the wear of the rolling tool and renounce electric spark.

References

1. Defekty stalnykh slitkov i prokata: Spravochnoe izdanie / V.V. Pravosudovich, V.P. Sokurenko, V.N. Danchenko i dr. – M.: Intermet Inzhiniring. – 2006. – 384 s
2. Chuev A. A. Uchet iznosa valkov proshivnogo stana pri sovershenstvovanii tehnologii proshivki /A. A. Chuev, V. N. Danchenko // Obrabotka metallov davleniem : sbornik nauchnykh trudov. – Kramatorsk : DGMA. – 2009. - #2(21) – S. 101-104.

Article has arrived on February 26, 2015

UDC 621.777

Yu. Rozov *

Use of schemes of pressing drawing when sinking by pushing through of tubular preparation on a mandrel

It is possible to obtain internal shaped surface of tubular billet by radial reduction of billet on a profile mandrel, for example, by pushing through a smooth conic matrix or roller die. But if length of preparation exceeds some critical value, in the process of reduction by pushing the loss of workpiece and mandrel stability is possible. For the analysis of a longitudinal bend of a system "billet-mandrel" during plastic deformation it is analyzed and solved a task of definition of the critical force causing loss of longitudinal stability at axial compression of a complex beam. Built limit curves in coordinates "axial force of deformation – billet length on a mandrel" allow to know the borders of application for the schemes of extrusion or drawing at design of cold plastic deformation at the specified conditions.

Изготовление внутренней профилированной поверхности трубчатой заготовки возможно при радиальном обжатии заготовки на профильной оправке, например, проталкиванием через гладкую коническую матрицу или роликовую волоку. Однако, в процессе обжатия проталкиванием при длине заготовки, превышающей некоторое критическое значение, возможна потеря устойчивости заготовки вместе с оправкой. В данной работе, с целью анализа продольного изгиба составного стержня "заготовка-оправка" в операциях ОМД, рассмотрена и решена задача по определению критического усилия, вызывающего потерю продольной устойчивости при осевом сжатии составного бруса. Построены предельные кривые в координатах "осевое усилие деформирования – длина заготовки на оправке", позволяющие определить границы применения схем прессования или волочения, при проектировании процессов деформирования трубчатых заготовок на оправке в операциях холодной ОМД.

Виготовлення внутрішньої профільованої поверхні трубчастої заготовки можливо при радіальному обтисненні заготовки на профільній оправці, наприклад, протискуванням через гладку конічну матрицю, або роликову волоку. Однак, у процесі обтиснення протискуванням при довжині заготовки, що перевищує деяке критичне значення, можлива втрата стійкості заготовки разом з оправкою. У даній роботі, з метою аналізу поздовжнього вигину складеного стержня "заготовка-оправка" в операціях ОМТ, розглянута і вирішена задача по визначенню критичного зусилля, що викликає втрату поздовжньої стійкості при осьовому стисненні складеного бруса. Побудовано граничні криві в координатах "осьове зусилля деформування – довжина заготовки на оправці", що дозволяють визначити межі застосування схем пресування або волочіння, при проектуванні процесів деформування трубчастих заготовок на оправці в операціях холодної ОМТ.

Introduction. Lengthy thick-walled tubular products with the relation of internal d to external to the D diameters less than 0,8 and the relation of length of L to outer diameter D more than 10, with precision elements of an internal profile (6 ... 8 kvalitt, at a roughness 0,16 ... 0,64 microns), are rather widely applied in mechanical engineering, instrument making and products of a special purpose.

The maximum depth (height) of profile elements with usually does not exceed 1,5 ... 2% of the internal diameter of d (fig. 1, a), and then forming there can be parallel axes of a tubular product or form a screw surface (fig. 1, b). The first case is characteristic of the telescopic devices of different function providing rectilinear movement in the direction of an axis of one parts of a design is relative others (for example, shlitsevy connections or telescopic guides of robots and manipulators), and the second — for devices in which axial movement is followed by rotation around an axis. Products of a special purpose, such as trunks of artillery and small arms can be an example of the last. Production of shaped openings of thick-walled tubular preparations, for example trunks of the small arms (SA), can be made with removal and without removal

of shavings.

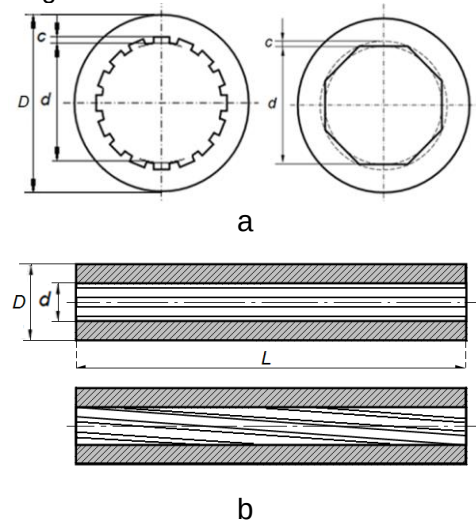


Figure 1 - Examples of a cavity of tubular products with precision elements of an internal profile: a – profiles of cross section; b – the direction of the forming profile elements

At the same time, the existing methods of profiling of the leading part of precision tubular products with

*Rozov Yuriy, First Vice-Rector of KNTU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.
Reviewer Grigorenko Vladimir, PhD, associate professor NMetAU.

a special profile of an internal surface are not universal and have a number of essential shortcomings from which it is possible to distinguish the following [1]:

- high labor input (mechanical and electrochemical processing);
- need of use of the difficult expensive equipment (shpalerovaniye, radial forging);
- presence of residual tension (dornovaniye);
- environmental pollution (electrochemical processing), etc.

Recently for production of trunks even more often use methods of the processing of metals pressure (PMP) as they allow to receive an inexpensive trunk with rather exact channel (without curvature of its axis, as in case of machining).

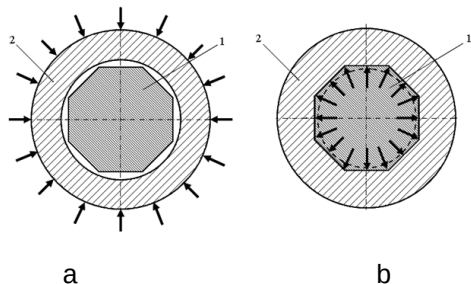


Figure 2 - Schemes of production of tubular products with the pro-thinned-out cavity by OMD methods: a – radial sinking of preparation on a profile mandrel; b – breakdown of a mandrel (dorn) on the channel of preparation

Receiving shaped openings by the methods based on plastic deformation of metals is reached, as a rule, when using the internal copier (see fig. 2) – a mandrel 1 which form and the sizes of an external surface, are identical to a form and the sizes of an internal surface of the channel of preparation 2. At the same time two schemes of deformation are possible: radial sinking (it is applied at radial forging drawing, pressing, sinking by rollers) (fig. 2, a); breakdown of a dorn along the channel of preparation (dornovaniye) (fig. 2, b). From our point of view, the first scheme is more preferable since at its use there is no residual tension which is sharply reducing accuracy final a form and the sizes of a product.

In this regard, new processes of production of tubular products with the pro-thinned-out internal surface by methods of cold plastic deformation, the preparations based on radial sinking on a profile mandrel deserve attention, for example, in a smooth conic matrix or roller drag [2, 3].

Sinking can be carried out according to two schemes: by method of pushing through (pressing) and by means of the pulling effort, i.e. a drawing method. Process of pushing through has that advantage that need for preparation of the forward end of a mandrel under the gripping device for drawing disappears. And the shortcoming is that with a length of the tubular preparation exceeding some

critical value loss of stability of preparation together with a mandrel is possible. Therefore a possibility of application of the specified method "preparation mandrel" demands predesign on a longitudinal bend of a compound core.

The purpose of work is on the basis of the analysis of process of emergence of loss of longitudinal stability of lengthy tubular preparation with a mandrel at radial sinking pushing through, to determine the parameters limiting use of the scheme of pressing in processes of OMD.

In modern scientific literature it is paid to calculations on longitudinal stability of various loaded cores much attention. However calculations on stability of compound bars, for example, of a cylindrical thick-walled cover with an internal core, are absent [4-6, etc.].

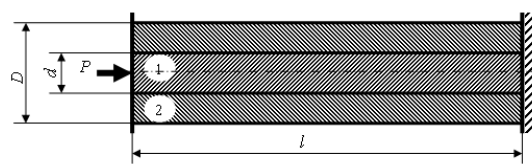


Figure 3 - Scheme of longitudinal compression of a compound cylindrical core

Longitudinal stability at axial compression of a compound bar (fig. 3) consisting of the cylindrical core (a mandrel 1) inserted in a cylindrical pipe is considered (preparations 2), in the field of elastic and plastic deformations for various schemes of deformation [7, 8].

Considering a longitudinally cross bend of a compound core "preparation mandrel", the formula for determination of force is received P_{Σ}^{kp} , at which there is a loss of longitudinal stability of the bar consisting of the cylindrical core inserted in a cylindrical pipe in the field of elastic deformations:

$$P_{\Sigma}^{kp} = \frac{\pi^3 E}{64(v_l l)^2} \left[D^4 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}} (D^4 - d^4) \right], \quad (1)$$

where E – the module the Ship's boy (we accept $E_1=E_2=E$, i.e. material of preparation and a mandrel

– steel); $\sigma_{III}^{cp} = \frac{d^2}{D^2} (\sigma_{III(1)} - \sigma_{III(2)}) + \sigma_{III(2)}$,

$\sigma_{III(1)}; \sigma_{III(2)}$ – limits of proportionality of materials of an internal core and external pipe, respectively;

l – length of a compound core;

v_l – coefficient of reduction of length of cores;

d – diameter of a mandrel (internal diameter of tubular preparation);

D – outer diameter of tubular preparation.

The received formula answers boundary conditions (at $d=0$; $d=D$ coincides with Euler's formula for determination of critical force for a continuous bar).

The size of extreme flexibility is offered to be determined on a formula:

$$\lambda_{пред} = \pi \sqrt{\frac{E}{\sigma_{III}^{cp}}}, \quad (2)$$

$$\sigma_{III}^{cp} = \frac{\sigma_{III(1)} F_1 + \sigma_{III(2)} F_2}{F} = \frac{d^2}{D^2} (\sigma_{III(1)} - \sigma_{III(2)}) + \sigma_{III(2)}.$$

Expression (1) allows to remove a formula for determination of flexibility of a compound bar. Considering analogy to a core of continuous section with a diameter of D , we will write down expression for determination of radius of inertia of section of a compound bar:

$$i = \frac{D}{4} \sqrt{1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4}\right).$$

Then flexibility of a compound bar can be determined by a formula:

$$\lambda = \frac{4\nu_1 l}{D \sqrt{1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4}\right)}. \quad (3)$$

The formula (3) allows to define flexibility of the bar consisting of the cylindrical core inserted in a cylindrical pipe, for example, for the purpose of comparison with extreme flexibility.

The size of critical force is determined by analogy at a tension exceeding a proportionality limit i.e. when in cores there are plastic deformations (flexibility of a compound bar less than limit), i.e. in the field of plastic deformations:

$$P_{\Sigma(n,l)}^{sp} = \frac{\pi^2 E}{4(\nu_1 l)^2} \left[D^4 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}} (D^4 - d^4) \right] \frac{\left[\frac{D^2}{16} (\alpha - \sin \alpha \cos \alpha) - e^2 (\alpha - \sin \alpha) \right]}{D(D - 2e)}, \quad (4)$$

where $e = \frac{1}{2} \left[D - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}} \left(D - d \frac{d^3}{D^3} \right) \right]; \alpha = 2 \arccos \left[1 - \frac{d^3}{D^3} \frac{\sigma_{III(1)}}{\sigma_{III}^{cp}} \left(1 - \frac{d^4}{D^4} \right) \right]; \alpha = \pi \frac{\alpha^0}{180^0}.$

The limit curves expressing boundary values of axial effort of deformation P and lengths of tubular preparation on l mandrel for staly 50PA (fig. 4, a), 30HN2MFA (fig. 4, b) and Z0HRA are constructed (fig. 4, c) for

ratios of diameter of a mandrel (internal diameter of preparation) to the outer diameter of preparation: 1 – $d/D = 0,5$ ($d = 9$ mm; $D = 18$ mm); 2 – $d/D = 0,6$ ($d = 9$ mm; $D = 15$ mm); 3 – $d/D = 0,75$ ($d = 9$ mm; $D = 12$ mm).

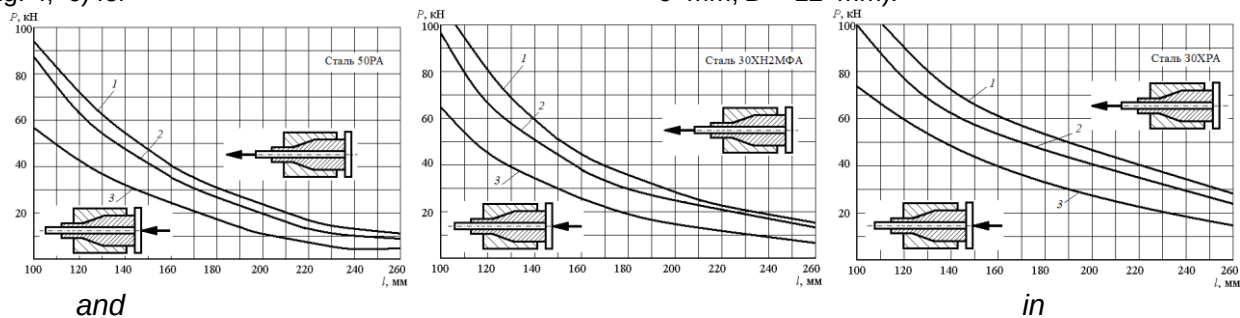


Figure 4 - Experimental and curve, expressing dependence of extreme length of tubular preparation (and – steel 50PA; – steel 30HN2MFA; in – steel 30XPA) on a mandrel (X12M steel) from axial effort of deformation when sinking by pushing through (pressing)

The algorithm of construction and practical use of family of limit curves consists in the following.

Proceeding from materials and the sizes of cross sections of a mandrel (diameter) and preparation (internal and external diameters), we determine the size of extreme flexibility by a formula (2) $\lambda_{пред}$ a compound core "preparation mandrel".

We determine flexibility sizes by a formula (3) λ a compound core "preparation mandrel" for various lengths (for example, $l_i = 100$ mm, 120 mm, 140 mm,

...) and we compare to extreme flexibility $\lambda_{пред}$. For determination of size of axial critical force, when performing an inequality $\lambda \leq \lambda_{пред}$, we use a formula (1), when performing an inequality $\lambda > \lambda_{пред}$, we use a formula (4).

On the found values of points (l_i, P_i) we build limit curves for various ratios of diameter of a mandrel (internal diameter of preparation) to the outer diameter of preparation of d/D .

At design of processes of deformation of tubular preparation on a mandrel, at sizes of axial effort there are less critical values (on schedules – below the corresponding curve) the recommended scheme – pressing (pushing through). At sizes of axial effort there are more critical values (on schedules – above the corresponding curve) the recommended scheme – drawing.

Limit curves allow to determine borders of use of radial sinking of tubular preparation on a mandrel by the scheme of pressing (a pushing through method) on condition of loss of longitudinal (axial) stability in the course of deformation for the considered sizes and materials of preparation and the tool (mandrel). Similar curves can be constructed for different materials and the amount of tubular preparation and a mandrel with use of the formulas (2)-(4) received in work. At design of processes of deformation of tubular preparation on a mandrel, at sizes of axial effort there are less critical values (on graphics – below the corresponding curve) the recommended scheme – pressing. At sizes of axial effort there are more critical values (on graphics – above the corresponding curve) the recommended scheme – drawing.

Results of the analysis, the made calculations and natural experiments confirmed the fact that when sinking by pushing through in a conic matrix and not driving rollers, with a length of the preparation exceeding some critical value loss of longitudinal stability of tubular preparation together with a mandrel in the area, both elastic, and plastic deformations is possible. At the same time with growth of the relation of diameter of a mandrel (internal diameter of preparation) to the outer diameter of thick-walled preparation of d/D (at $d/D \leq 0,8$ and constancy of other parameters), the size of critical force decreases

with the increasing intensity (fig. 5), i.e. the probability of loss of longitudinal stability increases.

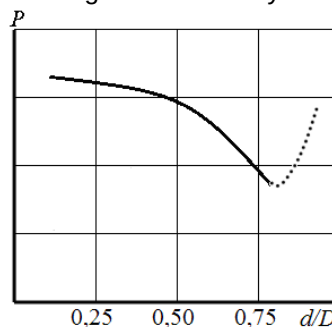


Figure 5 - Dependence of size of critical force on the relation of diameter of a mandrel (internal diameter of preparation) to the outer diameter of preparation of d/D (tendentious schedule)

Optimum, from the point of view of prevention of loss of axial (longitudinal) stability, sinking in roller can be accepted drag also in a conic matrix according to the scheme of drawing.

CONCLUSIONS.

Formulas for determination of radius of inertia, flexibility of a compound bar and critical force with which there is a loss of longitudinal stability of the bar consisting of the cylindrical core inserted in a cylindrical pipe in the field of elastic and plastic deformations for various schemes of deformation are for the first time received.

Limit curves in coordinates "axial effort of deformation – preparation length on a mandrel", the borders of application of schemes of pressing or drawing allowing to define are constructed, at design of processes of deformation of tubular preparations on a mandrel in operations of cold OMD.

Reference

1. Tuktanov A. G. Production technology of the shooting and gun and artillery weapon / A. G. Tuktanov. – M.: Mechanical engineering, 2007. – 375 pages.
2. Rozov Yu. G. Final and element model of drawing of tubular preparation on a profile mandrel in a conic matrix / Yu. G. Rozov//the Bulletin of Magnitogorsk state technical university of G. I. Nosov. – Magnitogorsk, Russia, 2013. – No. 3. – Page 47-50.
3. Rozov Yu. G. Manufacturing techniques of precision tubular products by a sinking method on a profile mandrel rolling drawing by not driving rollers / Yu. G. Rozov//Modern technologies of processing of materials pressure: modeling, design, production: sb. nauch. tr. – No. 1 (44). – M.: Moscow state machine-building university (MAMI), 2013. – Page 24-29.
4. Reference book on Materials / Pisarenko G. resistance. With, Yakovlev A. P., Matveev V. V.; Otv. an edition of Pisarenko G. S. – the 2nd prod., reslave. and additional – To.: Sciences. thought, 1988. – 736 pages.
5. Volmir A. S. Stability of deformable systems/Ampere-second. Volmir. – M.: Science, 1975.
6. Tymoshenko S. P. Stability of cores of plates and covers / S. P. Tymoshenko. – M.: Science, 1971. – 808 pages.
7. Rozov Yu. G. Loss of longitudinal stability of tubular preparation on a mandrel when pressing / Yu. G. Rozov//Progresivn_ of a tekhn_k, tekhnolog_ya that _nzhenerna of an osv_t: sb. work. participants of the XIV International scientific and practical conference devoted to the 115 anniversary of the NTUU "KPI" mechanical engineering institute, on June 25-28, 2013, Kiev-Sevastopol, Ukraine. – Page 60-62.
8. . An assessment of longitudinal stability when sinking tubular preparation on a mandrel in operations OMD / Yu. G. Rozov//Theoretical and practical problems in processing of materials pressure and quality of vocational education: Theses of reports of the IV International scientific and technical conference, on May 14-17, 2013, Kiev, Ukraine. – Page 90-91.

Article has arrived on January 26, 2015

UDK 669.017.3:620.194

*N. Polyakova**

Improving of the rolling mill rolls quality by the choice of high chromium cast iron surface layer's rational structure, according to its electrochemical characteristics.

The influence of the structural state of white high chrome cast on his tendency to electrochemical corrosion was estimated. It was found that to high temperature exposure has negative affects on corrosion resistance of high chrome cast iron in both the initial state and the worn state. Hardening heat treatment aimed at obtaining a bainitic matrix structure significantly increases the corrosion resistance of high chrome cast iron.

Рассмотрено влияние структурного состояния белого высокохромистого чугуна на его склонность к электрохимической коррозии. Установлено, что предварительное высокотемпературное воздействие негативно сказывается на коррозионной стойкости высокохромистого чугуна как в исходном, так и в изношенном состоянии. упрочняющая термическая обработка, направленная на получение бейнитной структуры матрицы существенно увеличивает коррозионную стойкость высокохромистого чугуна.

Розглянуто вплив структурного стану білого високохромистого чавуну на його схильність до електрохімічної корозії. Встановлено, що попередній високотемпературний вплив негативно позначається на корозійній стійкості високохромистого чавуну як у вихідному, так і в зношеному стані. Термічна обробка, спрямована на отримання бейнітної структури матриці істотно збільшує корозійну стійкість високохромистого чавуну.

Introduction. Significant impact on the hot rolling products quality has used in the process equipment, in particular – the rolling mill rolls. The requirements to this important tool for rolling mills are very diverse and concern mainly the process of their manufacture. At this stage of great importance is the choice of a suitable material of the working layer, and create conditions for the formation of its optimal structure able to demonstrate the best indicators of hardness and wear resistance [1 2 3]. White high chrome cast iron due to high strength parameters meets the requirements and the most widely used for the manufacture of two-layer rolls of hot rolling [1]. However, what is done in relation to the material can vary significantly in relation to the product, due to its shape, size and operating conditions. Since wear of the rolls during operation is unavoidable, it is meaningful to its targeted reduction in size and increase uniformity. It should be borne in mind that the magnitude and character of wear may affect a number of factors. The complex dynamics of specificity surface topography changes by result of wear can vary greatly. On this basis, it is necessary to take into account that the rolling rolls used in conditions of simultaneous exposure to high temperatures in the deformation, mechanical and thermal cycling stress, as well as – corrosive environments [2].

Influence factors identified expands the range of properties relevant to the ensuring and / or preservation of rational levels of wear resistance in service rolls with a working layer of high chrome cast iron.

Therefore, an important consideration is the propensity of the alloy under study for each of the possible in these conditions the destruction of species, to determine the dominant factor in reducing the operational stability of rolls and the definition of reserves of its increase. In previous studies [4,5] the effect of a gaseous medium, high temperatures and thermal cycling to change the features of the surface morphology, structure and phase composition of high chrome cast iron grade ICHH16NMFT was evaluated.

In view of the above, the question remains unsolved to flow under the conditions described on the surface of the rolls corrosion processes by electrochemical mechanism.

The surface condition and characteristics of its relief have a decisive impact on the rate of corrosion processes. Of great importance is the fact that the electrochemical corrosion – a heterogeneous process and the most common type of fracture of metals and alloys, which is accompanied by an electric current in the system. The heterogeneity of the surface is most often caused by the presence of other metals, as well as the presence of the structural components of alloys [6]. Areas of the metal surface with a negative potential presents of microelements anodes, areas with more positive potential – cathodes. Since high chrome cast iron refers to the number of alloys with a pronounced heterogeneous structure and thus are operated under conditions of corrosive environments, it is interesting to study the propensity to corrosion damage, flowing by the electrochemical

*Polyakova Nataliya, PhD, associate professor NmetAU.

Reviewer Hrychikov Valeriy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

mechanism.

The aim of research. Research of propensity high chrome cast iron grade ICHH16NMFT to an electrochemical dissolution in the corrosive environment, taking into account the relationship of the structural condition of the surface of the alloy with the parameters of its electrochemical behavior.

Experimental materials and procedure. The object of the study were samples of white high chrome cast iron brand ICHH16NMFT cut from the surface of the bilayer experimental castings produced by centrifugal casting, modeling rolling mill roll.

The chemical composition of samples, %: C – 2,65; Cr – 17,5; Ni – 1,3; Mo – 1,14; Ti – 0,022; V – 0,38; Mn – 0,04; Si – 0,7; Cu – 0,15.

Polarization studies were conducted potentiodynamic method [7]. The result was obtained by anodic current density curves of the imposed electrode potential.

The research was carried out using a potentiostat PI 50-1 and programmer PR-8. The working electrode used in high chrome cast iron brand ICHH16NMFT in different structural states (described in detail in [8,4]) – as cast (type 1); after high-temperature processing modes: 20 cycles of heating up 600°C and cooling to 20°C (type 2), holding at 600°C for 10 hours (type 3); same three types of samples after wear testing; heat-treated according to different regimes. The surface area of the working electrode – 0.5 cm². Silver chloride electrode was used as the reference electrode. Subsidiary served platinum electrode. Current measurement was done using milliammeter type M244 having 6 subbands 0.001 mA; 0.025 mA; 0.05 mA; 0.1 mA; 0.5 mA and 1 mA. Measurements were carried out as follows: the working electrode is placed in an electrochemical cell. It was filled with conductive solution (5% NaCl), in which the sample was kept 5 - 10 minutes without polarization until to stabilization of potential. Next built anodic polarization curve. To do this, we moved the potential for positive values on 10 mV and a fixed value of the steady current. This procedure was repeated several times. Thus, we spent 15 - 20 samples. The measurements were obtained by a series of data points, which were built by the anodic polarization curves in the coordinates: potential, V – the current density, A/m².

Results. In the first series of experiments, the prior high temperature treatments on corrosion behavior of high chromium cast iron were estimated.

Analyzing the anodic curves shown in figure 1, we can say that with increasing anodic polarization of the most intensive increase in the values of the current density of dissolution is characteristic for samples subjected to high temperature exposure (type 2,3). This seems to be associated with structural changes occurring during high-temperature heating and described in [4]. Research has allowed establishing a different character of the electrochemical dissolution, due to the potential difference of two major structural components of high chrome cast iron. Consequently, the effects of change in the structure also lead to changes in the electrochemical characteristics of the investigated alloys structural components. So apparently, the metal matrix becomes more electronegative. In many ways this could be due to the redistribution process of alloying elements in the matrix, occurring as a result of high-temperature heating [9] that causes a change in its capacity and reduce its corrosion resistance.

The tendency to corrosion of the specimens subjected to thermal cycling (type 2) is further increased through the formation of thermal fatigue cracks, the occurrence of which is proved and justified in [5], which increase the surface area in contact with the electrolyte and create additional local microgalvanic elements – crack tip - walls of crack [7]. This can be explained by the maximum dissolution current's value for the sample of iron type 2.

In the second series of experiments, the impact of structural changes caused by shock-abrasive wear on the tendency of high chrome cast iron to corrosion destruction flowing by the electrochemical mechanism was estimated.

Anode curves taken from the worn surface of the iron samples are presented in figure 2.

The nature of the impact of structural changes induced by the high-temperature pre-treatment is valid both for the samples in the initial state and for worn. If subjected to high-temperature pre-treatment of the sample after the test the wear tends to retain more intense than the dissolution of the samples in the cast state.

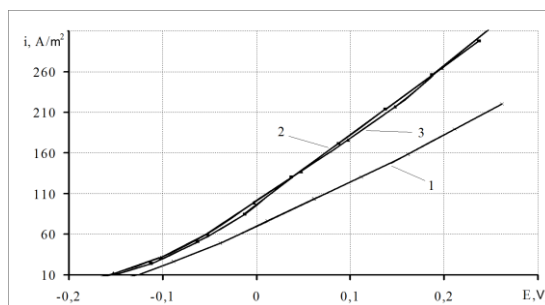


Figure 1 - Anodic polarization curves of high chromium cast iron 5% NaCl in the cast state and after high-temperature treatment:

1 – cast state, 2 – thermal cycling, 3 – high temperature exposure

Analysis and comparison of the data presented in fig. 1 and 2 shows that in the initial stages of the polarization current density dissolving the samples in the initial state changes faster than the worn out. Apparently, this is due to the surface hardening that occurs as a result of tests on the shock-abrasive wear, which is known to slow down the corrosion processes in the initial period of testing, but accelerates the corrosion destruction of the subsurface layers, located in the stress state [7]. This is confirmed by research results presented in fig. 2. Its demonstrate a significant intensification of dissolution after the zero potential.

Visual inspection of samples subjected to electrochemical testing shows their selective dissolution. So, there is almost complete dissolution of the metal matrix and exposure of carbides (on the surface of all samples found relief carbide grid).

In the third series of experiments results of the evaluation of influence of heat treatment on the corrosion resistance of iron were obtained.

The thermal treatment increases the resistance of the high chromium cast iron to corrosion destruction in conductive environments, as can be seen from the results shown in figure 3.

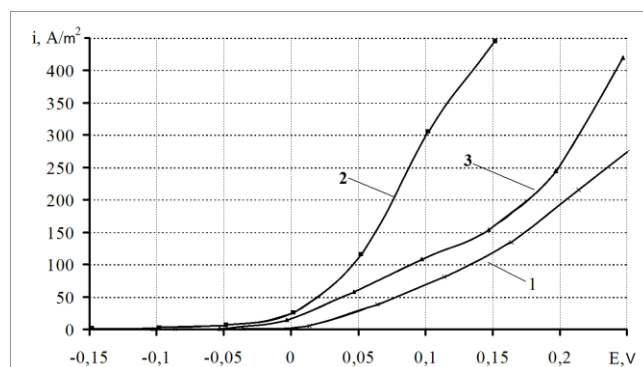


Figure 2 - The anode polarization curves of high chromium cast iron 5% NaCl in the cast state, after high temperature treatment:

1 – cast state, 2 – thermal cycling, 3 – high temperature exposure

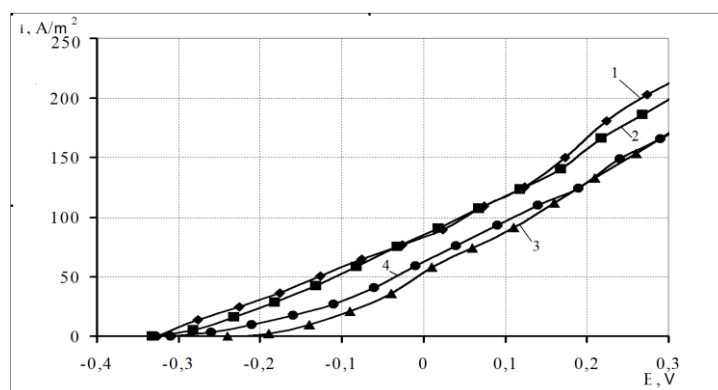


Figure 3 - Polarization curves of high chrome cast iron after the heat treatment for the three modes and in the cast state:

1 – cast state; 2 – heat treatment at perlite 3, 4 – heat treatment at bainite

Thus, the current anodic dissolution increases with increasing polarization less intense in the case of using a hardening heat treatment aimed at obtaining a bainitic matrix (curves 3 4). Upon receipt of the pearlite structure (2) the tendency to corrosion of the virtually unchanged compared with the cast structure (1).

Analysis of the data shows that the greatest positive effect on the electrochemical characteristics of high chrome cast iron brand ICHH16NMFT provides heat treatment aimed at obtaining a bainitic matrix structure. Use of thermal treatment of high chromium cast iron rolls by modes which contribute to stabilize the structure and increase its resistance to operational factors may help to improve their quality and extend the life of reliable service.

Conclusions. White high chromium cast iron brand ICHH16NMFT revealed a significant tendency to corrosion destruction under anodic polarization, due, apparently, significant heterogeneity of its structure. The products of decomposition of austenite were defined as anodic areas and eutectic carbides – as cathodic areas.

Pre-high-temperature treatment has negative effect on the corrosion resistance of high chrome cast iron. The maximum current density observed in the test specimens subjected to thermal cycling, which is probably related to thermal fatigue cracking, which increase the contact area of the metal surface with the electrolyte, as well as contribute to the emergence of additional mikrogalvanicheskikh elements.

Anodic dissolution of iron samples subjected to testing the shock-abrasive wear, proceed slowly in the initial stages of polarization and intensified significantly in the future, which may be associated with the formation of the zone of surface hardening.

Visual inspection of samples of high chrome cast iron surface after electrochemical studies allowed

observing the significant destruction of the metal matrix and exposure eutectic carbides.

Results of the study allow us to recommend the use of hardening heat treatment on the bainite in the manufacture of hot-rolling mill rolls to improve the quality and enhance the operational stability reserve.

References

1. Hot friction and wear behaviour of high speed steel and high chromium iron for rolls. / M. Pellizzari, D. Cescato, M.G. De Flora. 17th International Conference on Wear of Materials 15 June 2009, Las Vegas, USA // Wear. Volume 267, Issues 1 – 4, pp. 467 - 475
2. Improvement of the work roll performance on 2050 mm hot strip mill at ISCOR VANDERBIJLPARK / R.J. Skoczynski, G. Walmag, J.P. Breyer // International ATS Steelmaking Conference . – Paris (France). – 2000. – P. 105 - 112.
3. Microstructural, mechanical and tribological characterisation of roll materials for the finishing stands of the hot strip mill for steel rolling / M. Nilssona, b, M. Olssona, // Wear Volume 307, Issues 1–2, (30 September 2013), pp. 209 – 217.
4. S.I. Pinchuk Effect of high temperature effects on the structure and phase composition of white high chrome cast iron / S.I. Pinchuk, N.V. Polyakova // Metalloznavstvo that termichna obrobka metaliv. – 2008. – № 3. – P.32 - 39. [in Russian]
5. S.I. Pinchuk Structure and properties of high chrome cast iron as a material for the production of rolls / S.I. Pinchuk, N.V. Polyakova // Metalloznavstvo that termichna obrobka metaliv. – 2008. – № 1. – P.24 - 34. [in Russian]
6. A. Levin Theoretical Foundations of Electrochemistry: Textbook for universities. / A.I. Levin – M.: Metallurgy, 1972. – 544 p. [in Russian]
7. Tomashev ND The theory of corrosion of metals. – M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. – 1959. - 591 p. [in Russian]
8. Kutsova V.Z. // Influence of austenitizing temperature on structure, phase composition and properties of white high chrome cast iron. Kutsova V.Z. Kutsov A.Y., Kovzel M.A., Kravchenko A.V. / Coll. Scien. works: Construction, materials science, mechanical engineering. Vol. 32 h. 1 – Day-ck PGASA, 2005, pp 44 - 56. [in Russian]
9. Effect of heating temperature on structure, phase composition and properties of high-chromium cast iron pot / Kutsova V.Z., S.I. Pinchuk, Polyakova N.V. Kovzel M.A., Kravchenko A.V. // The equipment and technology of thermal processing of metals: Proceedings of the 7th International Conference, 24-28 April. 2006 p. / National Academy of Sciences of Ukraine, Ministry of Education and Science of Ukraine [et al.]. – Kharkov: NSC "KhPTI" CPI "Contrast", 2006 – S. 42 - 51. [in Russian]

Article has arrived on February 09, 2015

UDK 621.771.25

*A.Beshta, V.Kuvaev, D.Ivanov, I.Politov, Y Dinnik**

Management problems of winding of special rolled metal in conditions of mill "ArcelorMittal Kryviy Rih"

As a result of analysis the winding special rolled metal process in hanks installed.

Obtaining the marketable condition of hank and its stable coil winding process, it is necessary to ensure consistent rotation frequency of winder table control and stacker in step of gripping rolled metal by winder.

У результаті аналізу процесу змотки сортового прокату встановлено, що для стабілізації процесу його змотування і одержання товарного виду мотка необхідно забезпечити погоджене управління частотою обертання столу моталки і укладальника на етапі захоплення прокату моталкою.

В результате анализа процесса смотки сортового проката установлено, что для стабилизации процесса его смотки и получения товарного вида мотка необходимо обеспечить согласованное управление частотой оборотов стола моталки и укладчика на этапе захвата проката моталкой.

Description of the problem. The main consumer of special rolled metal in hanks is the hardware industry and mechanical engineering. Requirements for special rolled metal in hanks on the accuracy of the transverse dimensions of rolled metal and mechanical properties are presented the same as a rolled metal, comes in bars. However, along with the above general requirements for rolled metal in hanks are also presented specific requirements related to the terms of its further transportation and processing of the consumer.

The only mill in Ukraine, which produces rolled metal in hanks with diameters from 14mm to 32mm, is a small-section wire mill MPS-250 / 150-6 PJSC "ArcelorMittal Kryviy Rih". The mill was commissioned in 1977 and is designed to produce up to 1 million tons special rolled metal in hanks weighing up to 2.1 tons for further calibration and cold heading.

The need to mill products in the CIS countries fell sharply after the collapse of the Soviet Union and the decline in production in the engineering and automotive industries - the main consumers, which was oriented products mill. Therefore it was a partial modernization of the mill. In 1995 wire line Stelmor was commissioned, designed for the production of 500 thousand tons products per year.

At the present time, even during the global crisis of the steel industry, the share of special rolled metal in hanks in total production of the mill MPS 250 / 150-6 is growing. The average monthly production of special rolled metal in hanks has increased almost twice over the past four years. The orders for export gave the main growth. Restoration and development of the domestic engineering industries also due to the possibilities of the mill to ensure its products of special rolled metal in hanks.

A further increase in the production of special rolled metal on this mill is closely linked to improving

the quality of the winding special rolled metal to ensure the competitiveness of its products on the world market. At the same time, apparently, we are investing a lot of money in the reconstruction of the winding-up of special rolled metal and the replacement of high-quality reels with limited production of special rolled metal in hanks inappropriate.

Therefore, the solution of the problem to increase the quality of winding rolled metal by winder Garrett type with row winding through improved management of interrelated mechanisms winding portion of rolled metal is important for the metallurgical complex of Ukraine.

Analysis of publications. Most studies of the winding process of rolled metal in the winder were executed by domestic scientists in 70th the last century, during the start-up and development of the MPS mill 250 / 150-6 (initially - MS 250-6) [1-4]. They considered primarily issues of improving the design winders for a secure grip and winding rolled metal by winder.

From papers related directly to the management regime winding rolled metal by varietal winder type Garrett, it should be noted the work [5], which deals with vibrations reducing tension rolled metal when it rollback because acting on the process of technological disturbances on the basis of improving the management of automated electric winder. However, the main disturbance compensation which were sent to the work [5], are being eliminated due to the implementation of the regulation speeding rolling schedule profiled rolling line "back" from the discharge stand [6].

Formulation of the problem.

Rather contradictory requirements to parameters of the hank are produced by consumers. So, if the consumer is metalware and engineering company, whose technology provided by etching the metal pri-

*Beshta Oleksandr, rector on scientific work, NGU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor,
Kuvaev Volodimir, leading research associate NGU, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.
Ivanov Dmitro, leading research associate NGU,
Politov Igor, leading research associate NGU,
Dinnik Yulia, associate professor NMetAU.
Reviewer Shlomchak Georgiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

or to processing to remove from the surface of rolled metal scale and prepare it for further processing, the dense hank for such consumers is undesirable because its etching significantly worse than the "loose" hank - a low density of winding. On the other hand, "loose" hank worse for transportation - it takes up more space, more easily subjected to damage, may interfere with its form. Therefore, for companies whose technology provides abrasive cleaning rolling surface before further processing, or for reinforcing rolled metal used in the construction industry, it is desirable the hanks with a dense winding.

The technology of surface preparation rolled metal etching is mainly used for domestic metalware and machine-building enterprises and enterprises of the CIS. In modern enterprises, especially - foreign consumers of special rolled metal in hanks, used by grinding the surface of the rolled metal, which is due, in particular, with environmental requirements.

For the enterprises of the first group hank of variable density represents interest. Dense winding outer and inner layers of the hank and less dense middle layer of hank would ensure their good etching and lower their damage during transportation. The variable density of hank is of interest in solving the problem of stabilization of mechanical properties of rolled metal along its length related to uneven cooling of external and internal layers of rolled metal [7].

The primary requirement for the rolled metal is a requirement for the accuracy of the geometric dimensions of its cross section. This requirement is especially important to rolled metal, that delivered to metalware and engineering companies, since the use of rolled steel with transverse dimensions in minus field of tolerance can reduce energy consumption and metal loss during its processing.

In the present paper we seek to analyze the problems and ways to improve the management of the winding special rolled metal to ensure maximum consumer demands for hanks of special rolled metal.

Statement of the basic material of research.

Figure 1 shows a schematic representation of the mechanisms of interaction in the process of winding on a reel of hank. It also shows the forces acting on the rolled metal on the site winding special rolled metal.

The process of gripping rolled metal by winder precedes the process of winding rolled metal on a reel of winder.

After contact with the table, rolled metal, placed on the table, is pushed by centrifugal force against the inner surface of the clamp of table. After the fric-

tion force rolled metal on the clamp of the table reaches a value sufficient to bend rolled metal, located between the table and the lug (the end by side of the table winder) handler, you need to start acceleration drive winder from rotation frequency idle to the rotation frequency in the gripping that "ideally", must be equal to:

$$\omega_{dr.grip.r.} = k_{w.ad} \cdot \frac{V_{m}}{R_{wr}} \cdot i_{rw},$$

Where $\omega_{dr.grip.r.}$ - rotation frequency winder drive, with which the gripping of rolled metal by reel of winder is executed; V_{m} - linear speed of rolled metal; R_{wr} - the radius of winder reel; i_{rw} - gear ratio reducer of winder;

$k_{w.ad}$ - advancing winder coefficient, which is "ideally" case is:

$$k_{w.ad_min} = 1 + \frac{D_{m}}{2 \cdot R_{wr}},$$

where D_{m} - the diameter of the reeled rolled metal.

Reliable gripping is carried out after a few revolutions of the table (and, accordingly, the reel of the table) the winder on rotation frequency gripping, and then stacker joins to the job and the starts his upward movement, while the actuator control system switches from the stabilization rotation frequency to the current stabilizing winding.

The process of gripping rolled metal by winder largely determines the marketable condition of the hank.

Thus, the delay in the start of the "driving in" drive of winder leads to the formation of several coils of rolled metal with a diameter defined by the inner diameter of clamp table winder, i.e. larger outer diameter of the hank, which worsens the marketable condition of hank and conditions of transportation. Early start of "driving in" leads to the deterioration of the gripping conditions and conditions of "drilling" rolled metal.

It is equally important to provide the required rotation frequency of drive when gripping and timely move from the gripping phase to phase winding rolled metal - start stacker's moving and convert the drive to stabilize the current winding.

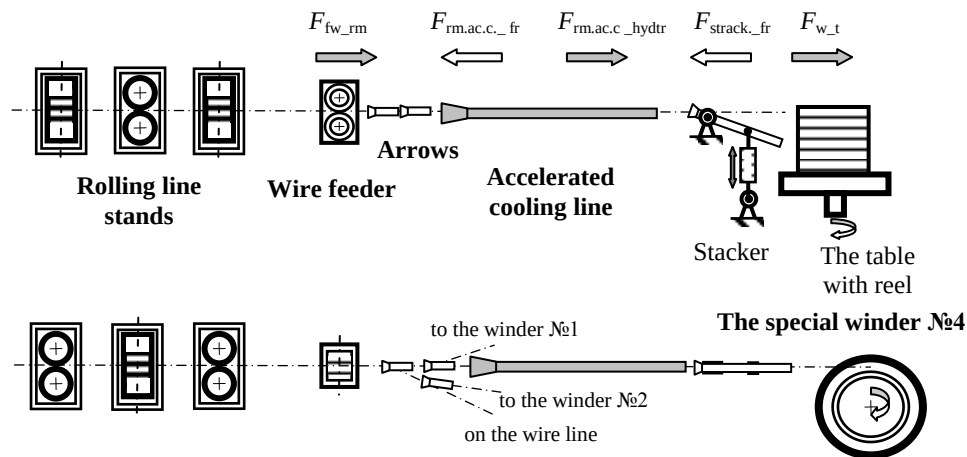


Figura 1 - The mechanisms interacting in the process of winding special hank in a conditions small-section wire mill MPS 250 / 150-6, and the forces acting on the rolled metal on the winding section: F_{fw_rm} - force acting on a rolled metal by the side of wire feeder; $F_{rm.ac.c._fr}$ - the frictional force of rolled metal into the accelerated cooling line and arrows; $F_{rm.ac.c._hydr}$ - force of hydrotransportation rolled metal in accelerated cooling line; $F_{stack._fr}$ - the frictional force rolled metal into the stacker winder; F_{w_t} - tension force rolled metal before reel of winder.

Fig. 1. The mechanisms interacting in the process of winding special hank in a conditions small-section wire mill MPS 250 / 150-6, and the forces acting on the rolled metal on the winding section: F_{fw_rm} - force acting on a rolled metal by the side of wire feeder; $F_{rm.ac.c._fr}$ - the frictional force of rolled metal into the accelerated cooling line and arrows; $F_{rm.ac.c._hydr}$ - force of hydrotransportation rolled metal in accelerated cooling line; $F_{stack._fr}$ - the frictional force rolled metal into the stacker winder; F_{w_t} - tension force rolled metal before reel of winder.

The delay in the transition to the winding rolled metal results to more "full" bottom part of hank because the local winding a few turns rolled metal on the bottom part of hank.

A premature transition to winding rolled metal leads to more "thin" bottom part of the hank because of the falling off of the first coils rolled metal due to their loose contact with the hank. In both cases, the wrong formation of the first layer deteriorates marketable condition of hank and leads to additional tension jerk of rolled metal because of the additional variation of the radius of winding rolled metal in the course of winding layers winding hank of rolled metal.

The overstated as the understated rotation frequency drive of hank in the transition to a phase winding rolled metal leads to results similar to the delay and the transition to a premature winding hire. In addition, different linear velocities of rolled metal and surface of winder reel at the transition to the winding rolled metal causes tension wrench of rolled metal before the stand, and as consequence, local tighten of rolled metal at the output of the stand. The hanks are rejected upon detection such sites by the Technical Control Department. Excessive tension of rolled metal before the winder during winding of the first

layer of hank, caused by the mismatch of rotation frequency drive winder and a linear velocity of rolled metal at the initial stage of the phase winding results in deformation of the turns of the first layer - the "print" on them fingers of winder reel, which is also a rejection symptom for the Technical Control Department.

Winding rolled metal on a hank of winder of this type - with a layered winding, made with tension rolled metal which is necessary to create in the rolled metal bending forces required for its snug fit to the surface of the hank.

Researches, conducted on the mill with the improvement of production technology special rolled metal hanks [5], showed the dependence of the lateral geometric dimensions rolled metal along the length of the change in its tension at the site of winder - outlet stand during winding rolled metal. Since in this sector rolled metal connects a number of mechanisms whose work defines the tension rolled metal on different technological spaces of the technological area, then it is necessary to consider the whole range of equipment involved in the rollback of special rolled metal in solving scientific and technical problems to improve the quality coiling.

Based on the current layout of process equipment, it can be divided into two main technological interval: the interval stand - wire feeder and the interval of wire feeder - winder.

Thus, in the management regime coiling of special rolled metal are involved automated electric three mechanisms: electric winder, electric discharge stand and electric wire feeder.

Therefore consideration in the paper [4] process of winding rolled metal only from a technological point of view, without considering the peculiarities of operation of electric mechanisms of interacting with the rollback special rolled metal does not provide a

solution of the problem to improve the quality of special rolled metal hanks.

In particular the system of automated electric winder, to maintain a constant tension rolled metal in winding, it is not sufficiently limited conventional stabilization current winding, since it does not take into account the particular layered winding and dynamics of the drive associated with a change in the length of rolled metal between the outlet stand and winder while moving the stacker and practically hopping linear increase in winding speed rolled metal when passing from layer to layer and, as a result, rapid growth spiked tension of rolled metal before winder.

Additional stabilization of winding tension and decrease in the amplitude of its discontinuity at the transition to the new winding layer can be achieved by correcting the current coiling rolled metal depending on the position of the stacker.

At the same time, not rolled metal coiling tension - tension rolled metal before the winder but tension rolled metal directly behind the stand leads to draw the profile of the outlet of the discharge stand. Therefore, to ensure rational relation of tension of rolled metal as before the winder (winding tension) and the tension of the stand, it is necessary to ensure the coordinated management of the entire complex of the output side of the mill: the mechanism of the winder, wire feeder, outlet stand for providing.

Implementation layered density control winding rolled metal assumes speed control stacker in accordance with setting of a fairly wide range. Currently, nourishment cylinders stackers of winders realizes from total hydroelectric site of winders through customized reactors that, by itself, does not provide the required smooth control of stacker's speed. A number of powerful consumers are connected for the hydraulic station to, such as: hydraulic lift system tables winders, hydraulic systems sections of walking conveyor and some smaller customers whose work leads to variations in the inlet pressure of the hydraulic cylinder.

One of the ways to solve this problem is moving to power the hydraulic drive for each stacker on the

local stations with regulation of oil flow by rotation frequency drive of hydraulic pump station. This technical solution would regulate the flow of oil in the stacker's hydraulic cylinder in widely bounds.

Another object of the control winding rolled metal, aimed at improving the marketable condition of hanks, produced on the mill MPS 250 / 150-6, is to reduce the number of failures of the upper coils during winding. However, this decision may be obtained after studies the mechanisms that lead to such a failure.

Conclusions.

As a result of analysis the winding special rolled metal process in hanks installed:

- Obtaining the marketable condition of hank and its stable coil winding process, it is necessary to ensure consistent rotation frequency of winder table control and stacker in step of gripping rolled metal by winder;

- In the process of winding of special rolled metal in mode of stabilization automated electric current of winder table, jerks tension arise, associated with the transition to the new winding layer, which adversely affects the quality of the winding rolled metal;

possible future directions in improving the winding quality is regulation of winding tension by controlling the interconnected electric winding mechanism section winding of special rolled metal;

ensuring quality winding hank requires the solution to the problem precise control of the speed of the stacker depending on the current winding layer and the rotation frequency of the winder table;

to improve the quality of winding is necessary to examine the possibility of reducing the probability of failure of turns by controlling the speed of the stacker and tension rolled metal in the transition to the new winding layer;

one of the ways of solving the problem modulating the speed of the stacker in a wide range is the transition to power the hydraulic drive for each stacker on the local hydraulic station to control the supply of oil by changing the rotation frequency drive of the hydraulic pump station.

References

1. Kasyanenko V.G., Levchenko L.N., Mashkin L.F., Savenchuk A.S. "Investigation of operational reliability winders light-section mill" : Metallurgical machines and equipment repair. M.: Metallurgy. 1979. - №8. P.24-26
2. Levchenko L.N., Kasyanenko V.G., Mashkin L.F., Mortar A.G., Rodomanov V.A. "Improving the operation of winder in small-section mill 250-6." - Metallurg. - 1981. - P. 33-34
3. Litvin A.V. The method of determining the critical angle at the winder with a tension hoop bar on smooth reel of winder // Collection of works ISI, vol.27. - M.: Metallurgy, 1967. - P.129-143.
4. Stupka A.G. Research and improvement of the process of winding bandages adjustable density continuous light-section mill. The Abstract. Dis. Ph.D. - Dnepropetrovsk. - 1979.
5. Braudo D.L. Improvement of the automated electric drive winders of continuous small-section mill in order to increase their technical and economic indicators: The Abstract. Dis. Ph.D. / D.L. Braude: D. ., 1982. - 199p.

Article has arrived on February 20, 2015

UDK 620. 197

E. Belay*

Analysis of modern protective coating and development of corrosion protection system for railway wheels

Analysis of modern protective coating was carried out for protection of railway wheels against corrosion damage. Special system was worked out with substantiated recommendations for application of protective coating for temporary protection of wheels surface during their storage at storehouses and port areas, during transportation by sea and by ground as well as during their operation (use). Ref. pict.4, table 3, bibliography 4.

Сделан анализ современных материалов для защиты железнодорожных колес от коррозионных повреждений. Разработана система и обоснованы рекомендации по применению защитных покрытий для временной защиты поверхностей железнодорожных колес при хранении их на складах и припортовых зонах, транспортировке морскими и сухопутными путями и эксплуатации.

Зроблено аналіз сучасних матеріалів для захисту залізничних коліс від корозійних пошкоджень. Розроблена система та обґрунтовані рекомендації щодо застосування захисних покриттів для часового захисту поверхні залізничних коліс при збереженні їх на складах та припортових зонах, транспортуванні морськими та сухопутними шляхами і експлуатації.

Corrosion damaged sections are stress concentrators and they provoke the development and growth of fatigue cracks in wheels in the course of their use. It creates the necessity to reduce corrosion damage effect of wheels surface at pre-use stages of their "life". So, it makes sense to apply protective coating, i.e. to create a barrier between wheel surface and environment [1].

Research results and their discussion. In order to provide corrosion protection of wheels for the period of time when they are stored, transported and used under certain conditions, systems of coating with zinc filled compositions (CFC) have been developed. Different modern compositions have been analyzed to detect the most effective ones for wheel surface protection under various conditions such as CINOTAN, CINOL, CASTROL Rustilo Aqua 2 FD, CASTROL Rustilo 181, CASTROL Rustilo DWX 32[2-4].

Corrosion testing of samples which were cut out from disks and rims of wheels under study have been carried out in a chamber of salt mist SC 450/KWT

(GOST 9.401), in thermo-hydraulic chamber Г-4 (GOST 9.041 – 74), field testings have been performed on the platform for atmospheric study (GOST 15150-69 and GOST 9.039-74). Electrochemical testings have been done with the help of potentiostates IPC-Pro (with microprocessor incorporated and connected with PC) and P-5848. As a result potentiodynamic curves were received. Stationary dependence of metal solving process was studied with the help of potentiostate PI-50-1 (with programmer PR-8).

In tables 1-3 data are given which were received during research of protective properties of different coatings applied on steel samples.

Table 1 - Results of samples testing of steel, grade R7 with coating

Material of coating	Samples from wheel parts	Degree of surface damage (%) during testing period in		
		Salt mist chamber, 3 days	Thermo-hydraulic chamber G-4, 190 days	Field conditions, 250 days
Rustilo Aqua 2 FD	rim	80	4	9
	disk	80	3	8
Rustilo 181	rim	75	6	6
	disk	75	4	5
Rustilo DWX 32	rim	85	8	14
	disk	85	6	12
CINOL	rim	3	2	1
	disk	2	1	0

*Belaya Elena, PhD, associate professor NMetAU.

Reviewer Tregubenko Gennadiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor.

Table 2 - Results of samples testing of steel, grade 2 with coating

Material coating	of	Samples from wheel parts	Degree of surface damage (%) during testing period in		
			Salt mist chamber, 3 days	Thermo-hydraulic chamber G-4, 190 days	Field conditions, 250 days
Rustilo Aqua 2 FD		rim	85	5	12
		disk	85	4	10
Rustilo 181		rim	80	8	8
		disk	80	6	8
Rustilo DWX 32		rim	88	10	15
		disk	88	8	13
CINOL		rim	5	3	1
		disk	3	2	1

Table 3 - Results of samples testing of steel, grade 3 with coating

Material coating	of	Samples from wheel parts	Degree of surface damage (%) during testing period in		
			Salt mist chamber, 3 days	Thermo-hydraulic chamber G-4, 190 days	Field conditions, 250 days
1		2	3	4	5
Rustilo Aqua 2 FD		rim	90	7	14
		disk	90	6	12
Rustilo 181		rim	85	10	12
		disk	85	8	10
Rustilo DWX 32		rim	95	12	17
		disk	90	10	15
CINOL		rim	8	5	3
		disk	7	4	2

The analysis of research results of protective properties of different coating carried out on wheel steel samples has shown that the most effective are compositions such as Rustilo DWX 32, Rustilo181, Rustilo Aqua 2 FD. It was detected that the above compositions provided quite reliable corrosion protection in atmospheric conditions for samples surface been treated with them. Speaking about CFCs it was found out after testing that the maximum effective protection gives CINOL composition. Thus, during testing in thermo-hydraulic chamber G-4 this composition provided 100% surface protection of steel grade R7 samples, surface damage of wheel samples made of steel grades 2 and 3 and taken from disk and rim makes, %: 2 and 3; 4 and 5 correspondently. During testing in salt mist chamber the first corrosion damage symptoms appeared after 192 hours. During the whole period of testing the

surface of samples from rim parts showed more intensive degree of corrosion than samples surface from wheel disks.

On the basis of experimental data received the following conclusion was made: in order to provide long-term protection in corrosive medium it is reasonable to use the most effective zinc filled coating like CINOL. Such coating as Rustilo Aqua 2 FD is also quite good for temporary protection of wheel steel in atmosphere and wet conditions even with high temperature.

The most extended mechanism of corrosion under condition of wheel operation in wet environment is electrochemical one. The important characteristic of corrosion damage for metal is the amount of its stationary potential and dependence of ionization speed from potential amount. This

dependence is characterized by anode polarization curves.

On anode curves received during steel grades R7 samples testing the surface of which was treated by rust preventive material Rustilo Aqua 2 FD less current of salvation was observed comparing to steel grade 2 and 3 samples. Stationary potentials of surface of samples made of steel grades 2 and 3 from

rims and disks with coating applied had the following quantities: B: -0,198, -0,22, -0,230; -0,174, -0,210, -0,225, correspondently.

The comparison of electric-and-chemical parameters which characterize corrosion resistance of samples taken from rims and disks of wheels with coating Rustilo Aqua 2 FD are shown in pictures 1-2.

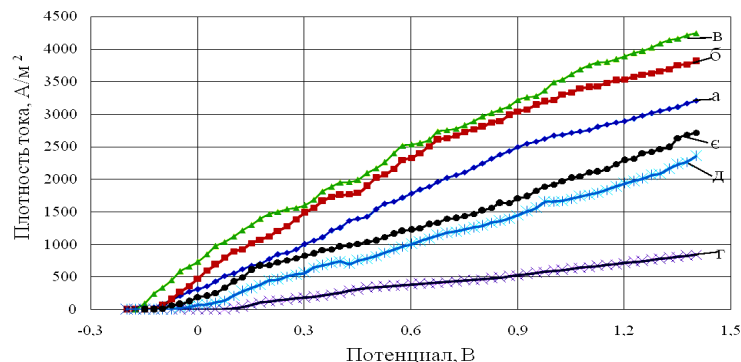


Figura 1 - Anode polarization curves of samples taken from wheel rims made of steel grades R7, 2 and 3 without coating (а, б, в) and with coating Rustilo Aqua 2 FD (в, д, е).

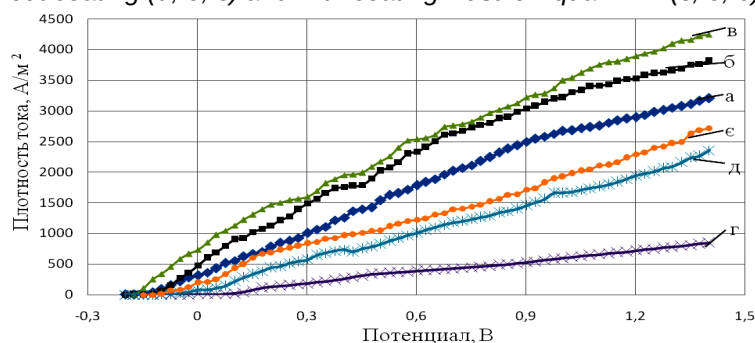


Figura 2 - Anode polarization curves of samples taken from wheel disks made of steel grades R7, 2 and 3 without coating (а, б, в) and with coating Rustilo Aqua 2 FD (в, д, е).

After treatment of surface of steel grades R7, 2, 3 by CINOL composition the values of current density dissolution change depending on carbon content in alloy and on the point of sample cutting out.

The most resistant to corrosion damage are samples made of steel grades R7 with coating (pictures 3-4).

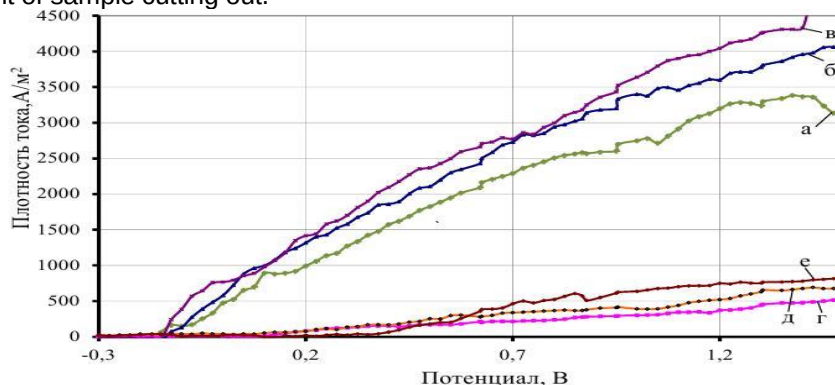


Figura 3 - Anode polarization curves of samples taken from wheel rims made of steel grades R7, 2 and 3 without coating (а, б, в) and with coating CINOL (в, д, е).

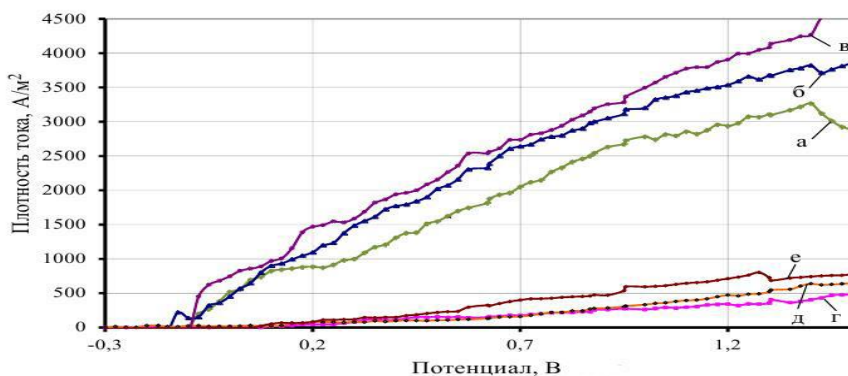


Figura 4 - Anode polarization curves of samples taken from wheel disks made of steel grades R7, 2 and 3 without coating (а, б, в) and with coating CINOL (г, д, е).

Conclusion. It was set that maximum tendency for corrosion was shown by samples taken from wheel rims. This can be explained by residual thermal stress. The most aggressive for wheel steel is wet medium containing chlorine ions.

The system was developed and supported by recommendations for the use of modern materials for

wheels temporary protection against corrosion damage during storing and transportation under different conditions.

The application of protective coating Rustilo Aqua 2 FD and CINOL is recommended for disk, transition zone of disk-rim and rims of railway wheels.

Reference

1. Sayt «Tsentr korrozionnoy zaschityi ob'ektov promyshlennosti». Rezhim dostupa: <http://zinol.su/>
2. Sayt «Castrol Rustilo Aqua 2 FD». Rezhim dostupa: <http://ukrspecservice.com.ua>castrol.rustilo-aqua-2-fd>
3. Sayt «Castrol Rustilo 181». Rezhimdostupa: <http://castrol.com.ua>catalog/Rustilo 181.pdf>
4. Sayt «Castrol Rustilo DWX 32». Rezhimdostupa: <http://castrol.com.ua>castrol/RustiloDWX 32.pdf>

Article has arrived on January 19, 2015

V.Nikolaev, V.Domoratskiy*

Ensuring reliability friction when using products of pyrolysis of organometallic compounds

We studied different methods of strengthening and enhancing the corrosion resistance of bronze frame - the basis of the friction surface. A flow chart for the use of advanced organometallic chromium compounds was determined. The study resulted in the creation of the production technology for PTFE bronze friction bearings with chromium content of 10÷6 volume percentage, the operation of which in terms of the marine environment does not require intermittent lubrication. Due to success of this development use in the gun weapon system, it is now widely used.

Досліджено різні методи зміцнення і підвищення корозійної стійкості бронзового каркаса - основи поверхні тертя. Визначено схему процесу для використання перспективних металоорганічних сполук хрому. Результатом досліджень стало створення технології виробництва бронзофторопластових підшипників ковзання з вмістом хрому 6÷10 об.%, експлуатація яких в умовах морського середовища не вимагає застосування періодичного мастила. Розроблені та застосовані металофторопластові матеріали, що містять хром і карбіди хрому та забезпечують 3÷5 кратне підвищення зносостійкості та працездатності, істотно знижуючи при цьому експлуатаційні витрати та зберігаючи високу боездатність гармат. Успіх використання цієї розробки в артилерійській системі АК-130 забезпечив їй широке застосування.

Исследованы различные методы упрочнения и повышения коррозионной стойкости бронзового каркаса - основы поверхности трения. Определена схема процесса для использования перспективных металлоорганических соединений хрома. Результатом исследований стало создание технологии производства бронзофторопластовых подшипников скольжения с содержанием хрома 6-10 об.%, эксплуатация которых в условиях морской среды не требует применения периодической смазки. Разработаны и применены металлофторопластовые материалы, содержащие хром и карбиды хрома и обеспечивающие 3-5 кратное повышение износостойкости и работоспособности, значительно снижая при этом эксплуатационные затраты и сохраняя высокую боеготовность пушек. Успех использования этой разработки в артиллерийской системе АК-130 обеспечил ей широкое применение.

Review. One of the important conditions for the effective use of special equipment is its high reliability and the reliability of parts of friction units operating at high speeds and in corrosive environment determine it.

Introduction. The ammunition feeding, targeting and shooting is performed automatically from artillery cannon AK-130 by remote control using fire control equipment installed in control room and without firing crew. The availability of automatic ammunition recharging allows, without the crew participation, shooting away the ammunition to the complete crypts emptying. Combat stock, ready to fire in automatic mode, is arranged in the radial feeders, located around the central receiver, which has the ability, when turning, automatically connect to any feeder, grab the available cartridges and feed them to the elevator of the rotating part. In order to provide the normal operation of all friction units of artillery cannon AK-130, including the joints of current-hydro-pneumo-switch, it is necessary to use individual "oil cups" for each pivot and include the sections with strict requirement of regular inspection of all friction units and oil cups pumping in "Product Operating Rules" However, given that the maintenance men will be responsible, and, according to the "Product Operating Rules", will try to fill up even natural loss of lubrication in friction units, it will be impossible for them

to do it without dismantling the individual units, because of the core space (volume) overloading with the tools and structures of the unit, even without ammunition. This is one of the main causes determining the requirement of making the friction units operable without lubrication for at least 10 years. According to the "Rules..." for the functional test of fire suppression systems, the below decks are regularly filled with water through spray nozzles with the subsequent dewatering and natural drying. This determines the requirement to the complete crypts emptying. Combat stock, ready to fire in automatic mode, is arranged in the radial feeders, located around the central receiver, which has the ability, when turning, automatically connect to any feeder, grab the available cartridges and feed them to the elevator of the rotating part.

In order to provide the normal operation of all friction units of artillery cannon AK-130, including the joints of current-hydro-pneumo-switch, it is necessary to use individual "oil cups" for each pivot and include the sections with strict requirement of regular inspection of all friction units and oil cups pumping in "Product Operating Rules" However, given that the maintenance men will be responsible, and, according to the "Product Operating Rules", will try to fill up even natural loss of lubrication in friction units, it will be impossible for them to do it without dismantling

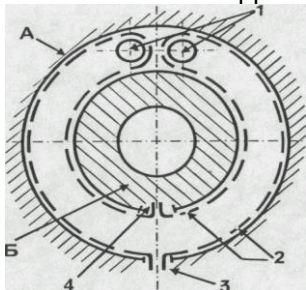
*Nikolaev Vladimir, leading research associate NGU,

Domoratskiy Vsevolod Arturoich, associate Professor of National Metallurgical Academy of Ukraine, Candidate of Technical Sciences (Ph.D);

Reviewer, Shlomchak Georgiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professo.

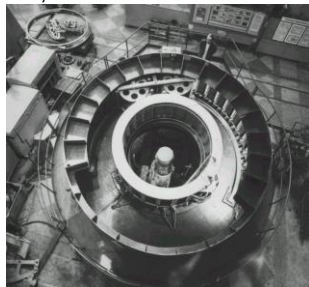
the individual units, because of the core space (volume) overloading with the tools and structures of the unit, even without ammunition. This is one of the main causes determining the requirement of making the friction units operable without lubrication for at least 10 years. According to the "Rules..." for the functional test of fire suppression systems, the below

decks are regularly filled with water through spray nozzles with the subsequent dewatering and natural drying. This determines the requirement to use the materials with high corrosion resistance to salt-spray atmosphere and regular immersion in water of different salt concentrations in friction units (Fig.1).



Current-hydro-pneumo-switch diagram

- A** – barbett; **B** – rotating parts;
1 – carriages; **2** – “branches”
3 – power carriers feed into barbett
4 – power carriers feed into rotating part



Plain view

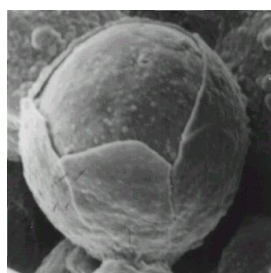


The right “bicycle” chains of current-hydro-pneumo-switch

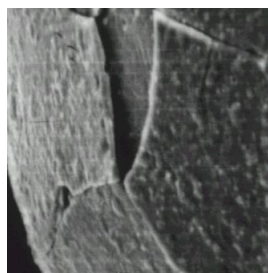
Figura 1 - Plain view, the diagram of a mechanism that guarantees the transfer of power carriers from a fixed part of a ship to a rotating parts of a gun

tempting for use. However, their application in the joints under consideration is limited by the corrosion resistance of a bronze layer in sea fog conditions. The research that has been carried out showed that the modification of these materials must not influence the antifriction coating porosity character.

Experimental technique. Metal-base organic compounds of chromium have been used in experiments. The speed of deposition of chromium and chromium carbide platings is $2,22 \div 4,17 \cdot 10^{-3} \mu^3/\text{sec}$ at the temperature of $450 \div 600^\circ\text{C}$. This temperature span did not allow the density of a bronze framework to increase. The pyrolyses was carried out in a closed volume at the stable separation area of a fluid phase



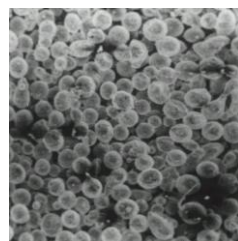
X600



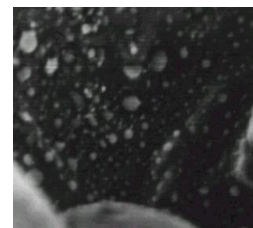
X1500

Figura 2 - The coating on the spherical particle bronze frame

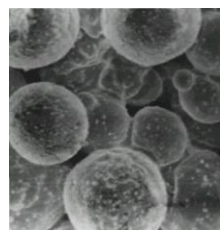
and temperatures of $400 \div 600^\circ\text{C}$. The adsorption of all the reactants met the requirements of Henry isotherm. Metal-base organic compounds of chromium were fed through a meter with the speed of $(1,0 \div 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{h}$ (the rate of these



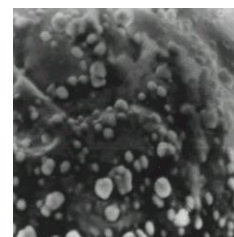
a)



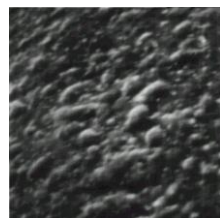
б)



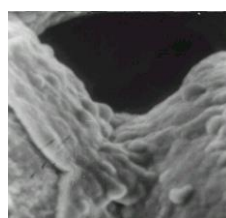
в)



г)



д)



е)

a - x20, b - x1500, c - x300, d - x1500, e - x3000, f - x 1500 g - Outer view of bearings

Figura 3 - Surfaces of spherical particles of sintered bronze framework

compounds through the meter is $2,78 \div 3,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{sec}$. Preliminary vacuum in a reaction chamber was 8 Pa, the temperature of parts $-450^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.

Experimental results and discussion. Gas-phase pyrolysis guaranteed Cr and Cr₂C continuous plating formation on the bronze framework particles without spallings, characteristic of chromium-electroplating, with the aggregates of solid finely dispersed Cr and Cr₂C particles having layer structure and the sizes of 4,8x2,4 μk (Fig.4a). True porosity remains after the deposition and the plating particles penetrate in the steel base (Fig. 4b). The plating adhesion is 300/350 MPa. The study of the plating surface morphology displayed the absence of a regular dendrite texture of an unplated particle, that is, when the plating is forming, surface microdefects that are smoothing out. The plating on the necks of sintering has columnar macrostructure which is like the combination of "cones of growth" (Fig. 4c). This is caused by a changing structure of bronze in a thin near-surface layer and the changes of surface energy of liquid cuff interphase boundaries (Fig. 4d÷4e). Outer view of bearings (Fig. 4g).

The studies of bevel cuts showed that the plating has the thickness of 15÷30 μk. Microhardness of the plating may reach 1,5÷1,9•10⁴ MPa, and that of the surface layer of saturated bronze particles – 5,5÷5,7

GPa (on the depth of 0,035•10⁻³ m). This can be explained by smoothing out near-surface defects which guarantees stable work of a friction pair at the slip speed of 1m/sec in contact with a counterbody (45...50 HRC) and the load up to possible gathering of 60÷70 MPa, while the gathering of non-plated by chromium bronze frameworks could be witnessed at 20 MPa. Bench testing by alternating immersion in a 3% NaCl solution and keeping in salt fog (Table 2) showed that chromium-plated samples retained the friction coefficient necessary for operation. The research allowed us to run comparative field tests of the parts (Fig.3). Experimental inserts passed service tests under friction without a lubricant. Inserts inspected after 12,600 cycles and at the end of the test (50400) cycles as well as control optional measurements of standard inserts with forced lubricant feed showed that wear met service requirements. These inserts, under the given number of cycles without lubrication, are inferior to none of standard bearings with forced lubricant feed in respect of serviceability. The item as a whole has stood testing and displayed high operation reliability.

Table - Results of corrosion and friction test of samples

Type of sample	Testing conditions	Testing time, hours	Outer view of samples after testing	Corrosion speed, kg/m ³ sec. (·)10 ⁻⁸	Friction coefficient
Without chromium plating	3% NaCl solution	2160	Surface and faces are covered with corrosion products of yellow and green colours	3,13	≥0,8 (seats of destruction on friction surface)
	sea fog			3,29	
With chromium plating	3% NaCl solution		Corrosion products of yellow colour on sample faces and darkening of surface. No bronze spalling	0,047	0,2÷0,25
	sea fog			0,125	

Conclusions. The treatment of spherical bronze particles with the products of metal-base organic compounds of chromium pyrolysis guaranteed 3÷5

fold in-crase of wear-resistance and serviceability of the joints.

References

1. Semyonov A.P., Savinsky Ju.E. Metal-base fluoroplastic bearings. M.: Mashinostroyenie (1976) – 246 p.
2. Voronkov B.D. Dry friction bearings. L.: Mashinostroyenie (1979) – 244 p.

Article has arrived on January 29, 2015

UDC 621.771.001

G. Shlomcha, T. Firsova, N. Mironenko*

The physical model in the processes of rolling metals of complex rheology with limited plasticity

A laboratory physical model for the process of rolling metals of complex rheology with limited plasticity had been developed according to requirements of the theory of similarity. This model allows studying the reasons of advent and mechanism of development of defects – fissures (tearing), cracks etc.

The model had been successfully implemented in the Laboratory of physical methods of studying the unknown phenomena in the field of plastic metal forming. A new practice of rolling had been created, which prevents advent of metal defects caused with local softening and low plasticity of latters.

Відповідно до вимог теорії подібності розроблено лабораторну фізичну модель процесу прокатування реологічно складних металів зі зниженою пластичністю. Її використання дозволяє вивчати причини виникнення і закономірності розвитку дефектів – рванин, тріщин та ін.

Модель успішно реалізована в лабораторії фізичних методів досліджень пластичної формозміни металів НМетАУ. Створено новий спосіб прокатки з запобіганням утворення дефектів металу, щої обумовлюються локальним їх знеміцненням останніх та їх низкою пластичністю.

В соответствии с требованиями теории подобия разработана лабораторная физическая модель процесса прокатки реологически сложных металлов с пониженной пластичностью. Ее использование позволяет изучать причины возникновения и закономерности развития дефектов – рванин, трещин и т.д. Модель успешно реализована в лаборатории физических методов исследования пластических формоизменений металлов в НМетАУ. Разработан новый способ прокатки с предотвращением создания дефектов металла, что определяется локальным их разупрочнением и их низкой пластичностью.

Introduction. Metals and alloys of low plasticity are indispensable in many branches of engineering because most of them have unique use properties. But plastic forming of such metals by means of traditional procedures is not technological or generally impossible because of metal destruction – forming defects in the form of fissures, cracks and wrinkles.

As the up-to-date experimental investigations show, these are the rheological characteristics of the process rather than the geometric complexity, which play the important part in forming the regularities of deformation development for a number of metals [1, 2]. If this circumstance isn't taken into account, it involves the high labor content and considerable losses of metal and energy.

On account of the lack of suitable theoretical developments in the field of plasticity and destruction of metals of complex rheology, the procedures of physical modeling based on the theory of similarity are often the only possible methods when solving many technological problems.

The aim of the present work is creation of the methods for physical modeling of the new processes of rolling metals of complex rheology with lowered plasticity.

For achievement of this aim the following problems have been step-by-step solved: the criteria of modeling have been developed; for the first time, the alloys-models of complex rheology have been created involving the new plastometry. Such materials have the lowered plasticity, but they are easily deformable under laboratory conditions [3]. The laboratory systems have also been developed and

manufactured for studying regularities of deformation development in rheologically complex alloys; the methods have been developed for studying reasons of advent and regularities of defects development in specimens of metal with different rheological complexity.

Modeling was carried out on the specialized laboratory complex of NMetAU with rolling mill of new design [4].

Specimens of section 25 x 25 mm made of alloys of lead with telur or antimony (stibium), or of pure metals – aluminum or zinc – were rolled in steel rolls of diameter 100 mm. Studying was carried out at the room temperature. Depending on the value of pa-

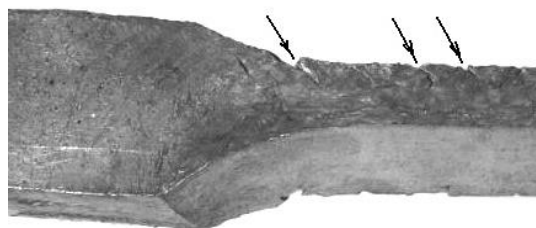


Figure1 - . An underrolled specimen of Pb-alloy of complex rheology. The angular fissures are denoted with arrow-heads

rameters of rheological complexity and plasticity of chosen metals the specimens were reduced with different degrees of deformation including the cases with excess of characteristic degrees of ϵ_x .

As an example, the picture of an underrolled specimen of the lead alloy (PbC1 + 3% Sb) of complex rheology is presented in the Fig.1.

*Shlomchak Georgiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor,

Firsova Tetyana, leading research associate NMetAU,

Mironenko Nikolay, associate Professor of National Metallurgical Academy of Ukraine, Candidate of Technical Sciences (Ph.D); associate Professor of National Metallurgical Academy of Ukraine,

Reviewer Kadiļnikova Tatjana, Head of Department of National Metallurgical Academy of Ukraine, Doctor of Technical Sciences (D. Sc.).

(The specimen was rolled with degree of deformation $\varepsilon > 60\%$.

The characteristic feature of the shape for specimens of such metals after rolling is concavity of sides. This is in agreement with mechanisms of the plastic flow in metals of complex rheology in the high zone of deformation revealed by authors [5]. The primary displacement of the volumes located close to the contact zone into spreading is inherent to such metals. As a result of dynamic softening of metal at the expense of the supergreat local deformations greater than the characteristic ε_x – ($\varepsilon > \varepsilon_x$) and primary action of longitudinal tensile stresses σ_1 , the fissures of the tough (tenacious) character are observed near the strip ribs (see Fig.1).

When rolling the specimens of metals of simple rheology with lowered plasticity another pic-

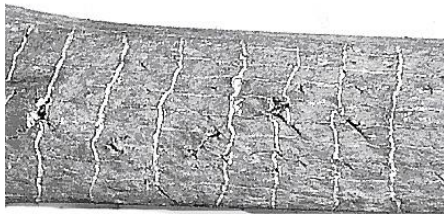


Figure 2 - A fragment of the side surface of the specimen of metal of simple rheology (aluminum) with breaks along its (surface) axis

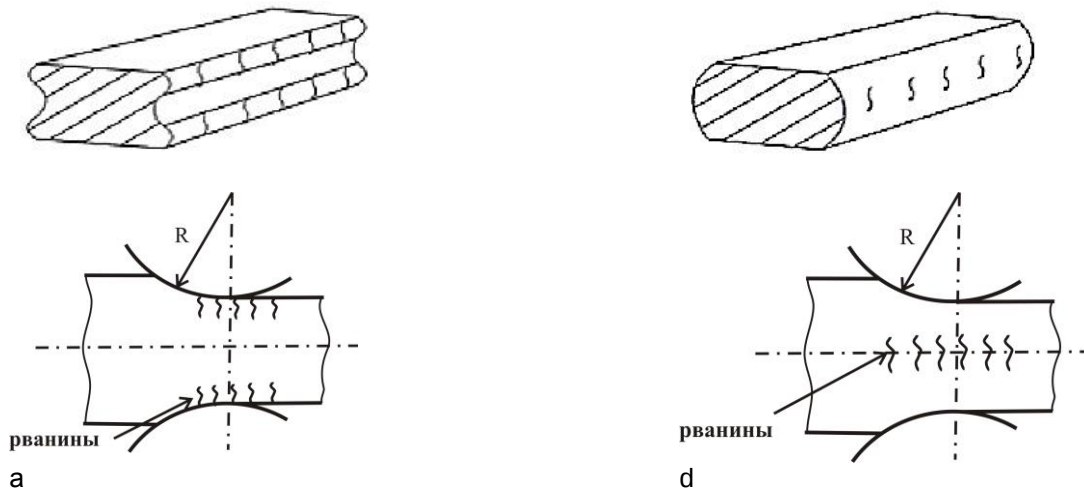


Figure 3 - Schemes of the defects forming during free rolling metal of complex rheology; b – metal of simple rheology
a – wrinkles
b – fissures



Figure 4 - An underrolled specimen of the lead alloy C1+3% Sb without defects after reduction $\varepsilon > 60\%$ under conditions of limiting the strip shearing

ture is observed: sides of specimens adopt the shape of the unitary convex barrel. Fissures arise in the middle of height of the side surfaces of specimens. This is illustrated with the picture of the specimen of technically pure (99.5 %) aluminum. (See Fig. 2).

When $\sigma_s = 50 \dots 80$ Mpa the specimen has such plastic characteristics: $\delta = 30 \dots 40 \%$; $\psi = 70 \dots 80\%$. The degree of the specimen deformation in the height direction is $\varepsilon_h = 50\%$; degree of longitudinal (in the rolling direction) deformation is $\varepsilon_l = 90\%$. The brittle fissures are formed on the surface of the specimen. They are caused with exhausting of resource of metal plasticity.

The generalizing scheme of defects forming during free rolling of metals of different rheology with lowered plasticity is presented in the Fig 3.

Destruction of metal of complex rheology is observed on the side surfaces of two-barrel shaped as to their width specimens in the places of biggest spreading of the latter (a). The specimens of metal of simple rheology are broken down along axes of their side surfaces (b).

Destruction of the low plastic metals of complex rheology during the rolling can be prevented by decrease or exclusion of spreading. The applicable technique had been developed for determining parameters of limiting the strip shearing [6] and creating the new procedure (practice) of rolling [7]. Efficiency of this procedure had been successfully proved in laboratory conditions by rolling the alloys—models and full-scale metals.

The picture of an underrolled specimen of the alloy Pb C1 + 3%Sb, which was rolled with limiting of spreading is presented in the Fig. 4. No defects were detected on it. The same results (Fig. 5) have been obtained when rolling the low-plastic zinc ($\delta=10\ldots 20\%$, $\epsilon_x=20\ldots 30\%$).

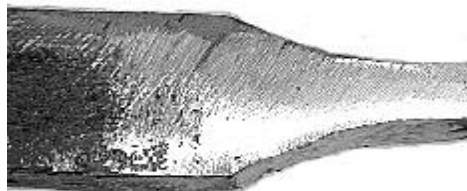


Figure 5 - An underrolled specimen of zinc (99.99%). Rolling with limiting the strip shearing when $\epsilon > 60\%$

It is interesting to note that values of relative elongation δ and the characteristic degree of deformation ϵ_x for zinc are closely spaced. That is why in standard tests of such metals specimens are torn toughly when $\delta \approx \epsilon_x$ at the expense of deformation softening of metal in their necks despite high values of relative reduction of area ψ .

Rolling of specimens of the same zinc without limiting the spreading even at small degrees of deformation leads to their destruction (Fig.6).



Figure 6 - Destruction of the specimen of the pure zinc when rolling with $\epsilon < 10\%$

Conclusion. A laboratory physical model had been developed for the process of rolling metals of complex rheology with limited plasticity, which allows studying conditions of advent and regularities of development of strip defects (fissures, cracks and other).

The model is successfully used in NMetAU at the Laboratory of physical methods of studying the regularities of plastic metal forming for creating the new practice of rolling.

References

1. Шломчак Г.Г. Реологическая концепция в теории прокатки металлов // Теория и практика металлургии. – 2005.- № 3(52).- С.39-43.
2. Шломчак Г.Г. Основы наукових досліджень. Теорія експерименту в обробці металів тиском// Навчальний посібник.- Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 161 с.
3. Пат.20358 Україна, МКИ G 01 N 3/28, 11/00. Матеріал для моделювання деформаційних аномалій вищих порядків реологічно складних металів та сплавів/ Шломчак Г.Г.(Україна). - № 95062682; Заявл. 06.06.95; Опубл. 27.02.98. Бюл.№ 1 .- 4 с.
4. Пат.2655 Україна, МКИ B21 B1/00. Лабораторный прокатный стан/ Шломчак Г.Г.(Україна).- № 932907.59; Заявл. 19.03.93, 4930 929/SU 23.04.91. Опубл. 26.12.94. Бюл. 5-1. – 4 с.
5. Шломчак Г.Г Развитие представлений о высоком очаге деформации// Металлургическая и горнорудная промышленность.- 2011. -№7.- С.38-42
6. Шломчак Г.Г., Фирсова Т.И., Мироненко Н.А. Параметры ограничения уширения при прокатке динамически разупрочняющихся металлов // Теория и практика металлургии. – 2011.- № 7.- С.38-42.
7. Пат. № 107415, Україна, B21B 3//00. Спосіб прокатки реологічно складних металів і пристрій для його здійснення / Шломчак Г.Г., Пройдак Ю.С., Фірсова Т.І. (Україна). Заявл.31.05.13; Опубл. 25.12.2014. Бюл. № 23. – 6 с. (Pioneer patent)/

Article has arrived on December 09, 2015

UDK 621.001.63

*T.Kadilnikova, V. Kulik, I. Shinkovskaya, I. Zaets, Y. Dinnik**

Control systems of monitoring innovative projects in modern conditions

Considered manage and control subsystem, as well as providing subsystem, science subsystem, the microenvironment of the company are the main components of the system - an organization characterized by unity of diverse forms, aspects of activities, organizational structures, has the philosophy and the mission.

Розглянуті керуючі й керована підсистеми, так само як і підсистема забезпечення, наукова підсистема, мікросередовище фірми, є складовими головної системи - організації, що характеризується єдністю різноманітних форм, аспектів діяльності, організаційних структур, має філософію й місію.

Рассмотрены управляющие и управляемая подсистемы, так же как и подсистемы обеспечения, научная подсистема, микросреда фирмы которые являются составными главной системы — организации, характеризующейся единством разнообразных форм, аспектов деятельности, организационных структур, имеющей философию и миссию.

Introduction. Financial and economic crisis of our time makes adjustments to the economic and scientific life of the country, resulting in instability in the scientific support of industrial development with a tendency to reduce the number of works on creation new types of products, technologies and materials. An innovative activity of industrial enterprises is at the low level, the market of innovative products is not develop almost. To become a significant factor in competitiveness and economic growth, research and innovation activities should be directed towards the creation of innovative types of products and technologies, as they have a high potential for market penetration, provide additional revenue and promote the formation of new technological vectors of social development.

The main factors that cause the need of implementation of innovative processes, - are the scientific and technical progress, the creation of new, more efficient technologies, infrastructure development, including information, new management methods and organization of production and labor.

The need for planning innovation and strengthening their role in ensuring the competitiveness of the organizations in modern conditions are connected with expansion and increasing complexity of innovative projects; multivariance and probabilistic character of innovation processes; the development of specialization and expansion of cooperation in the sphere of innovation; expansion of economic independence and increasing of economic responsibility of organizations by the results of innovation [1].

Materials and methods of research. The structure and methods of planning innovation must take into account the specific features of such spheres as the probabilistic nature of the content and results of innovation, scale, long duration and the prospect of consequences of realization, a long cycle of works and their high complexity, the large number of partic-

ipants. All this eventually determines the need of formation in organizations of holistic planning systems that integrate kinds of plans for purposes, subject, levels, content and period into a single complex. Implementation of planned tasks requires the organization of the following [2]:

Detailing purposes of the innovation process and bringing them to the individual structural units and performers;

Establish the composition of realized projects;

The distribution of tasks for the participants of innovative projects;

Determination of composition of the necessary resources, coordination of the order and terms of realization certain activities and the creation of conditions for the implementation of tasks which are set for each period of time.

The currently used methods of monitoring the status of the projects does not make it possible to realistically assess their current state, and even more they carry out the forecast of behavior as a technical system in the future with sufficient certainty.

The condition for the optimal and rational usage of innovation is the development of a common strategy for managing their condition through the establishment of monitoring projects. The given approach provides a wide coverage of all types and methods of project management, detail highlights some problems with a detailed analysis of their further advancement, modernization of the whole production.

Implementation of the control system of monitoring innovative projects (CSMIP) is possible at compliance of the following principles [3]:

The principle of unity of purposes — unification of conceptual basis, scientific-methodological and practical developments in the framework of a single task program.

Observance of this principle is caused by the fact that in various scientific management and innovation

*Kadilnikova Tatjana, Head of Department of National Metallurgical Academy of Ukraine, Doctor of Technical Sciences (D. Sc),
Kulik Volodimir, postgraduate NMetAU,
Shinkovska Irina, senior lecturer NMetAU,
Zaets Irina, assistant NMetAU,
Dinnik Yulia associate Professor of National Metallurgical Academy of Ukraine, Candidate of Technical Sciences (Ph.D)
Reviewer Grigorenko Vladimir, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor

schools of Ukraine some terms have a different meaning which complicates the exchange of information and its operational use.

Therefore:

CSMIP should be established on a common conceptual framework and modern achievements of informative - analytical computer systems as the most appropriate target assessment program, control of changing parameters and determine the material costs associated with the further promotion of innovation;

methodology of other sections of Administration and Management, obtained during the various studies (experimental and theoretical), is used as a subordinate elements;

purpose of monitoring is to perform individual tasks at a new level which are traditionally solved in the management of technical objects: diagnosis, monitoring, prediction and reliability while operating conditions.

The principle of hierarchy — the solution of particular questions of studying the behavior of individual innovations included in the overall hierarchy of the monitoring system and properly coordinated. Based on this it is possible to organize a new research structure whose elements differ in the level and type of information received. This is done logically based detection of certain types of research, reflecting the specifics of the studied components maximally. The level of supplying the information should be considered as a criterion which differentiate and ranked operation.

The principle of comprehensiveness — the generalization of scientific-methodological development and practical implementation of control actions and their improvement. This principle - a necessary condition for ensuring the effective functioning of the program of monitoring projects in the management of innovation. Compliance complexity justifies the practical implementation of control actions at the present stage, as well as prompt response to changes in the steady state.

The alternative principle — a single concept of monitoring projects carried out taking into account the several ways (projects) development of operating influences. Following this principle is important, based on the following provisions:

- Realization of the main project management decisions not always takes into account the dramatic changes during the promotion of innovation and price changes of the main assets and works in this industry, i.e. depends on the quality and detail of the forecast development;

- Any control action should provide the flexibility of varying the methods of management;

- realization of actions on the chosen project is carried out parallel with detailing and refinement of an alternative project at each stage of the work (operational switching to more efficient and effective control action in such a case will not cause indigenous and poorly projected effects).

The principle of the system — innovation and system of management of monitoring projects are seen as a system of two different classes, interacting according to the action of economic components of the project.

The principle of the systematic, firstly, determines the approach to the problem of monitoring in general, secondly, being as a guiding principle of monitoring allows to organize and justify the entire spectrum of interactions of innovation and production.

Theory and analysis of the results. The implementation of system analysis in CSMIP comes to the allocation systems in the framework of the problem, ie, construction of hierarchies. All these operations must correspond to the tasks of the studies and consider the nature and intensity of external influences, their variability in time and space. The complexity of allocation of subsystems is determined by the specificity of the structure and design features of the particular production and controlling effects.

Elements of the system interact with one another and with the environment, characterized by the material, energy and information link. Spatio-temporal set of interacting elements that have a certain integrity and unity of purpose, stand out in the functional subsystems, which allows to reveal the hierarchy of structure and to consider the system at various levels of detail.

The system determines by the number of levels of the hierarchy, the volume of information and the complexity of its structure, the number of elements and connections have the algorithm of functioning aimed at achieving this goal [4].

The formalization of the system is carried out using a model that reflects the relationship between the input control and disturbing variables and output parameters of the system.

Conclusions. Considered manage and control subsystem, as well as providing subsystem, science subsystem, the microenvironment of the company are the main components of the system - an organization characterized by unity of diverse forms, aspects of activities, organizational structures, has the philosophy and the mission. To identify the optimal conditions for the functioning of the organization there must be a generalization performance and properties of large, complex systems, sub-systems components, standard processes and elements of all levels. Generalizing principles of the building of innovation activities of the organization as an open system provides its activities, which is aligned with the state of the output of the system for a given norm, and therefore, the main task is to establish a given state of the system under planning as a proactive management.

The purpose of the control — the elimination of internal and external disturbances without changing the output parameters of the system and correction of input and output parameters in accordance with changes in the external environment.

The complexity of the control depends on changes in the system and its surroundings, which have specific laws or random nature.

Reference

- Gromkova M.T. Organizational behavior. —M.: UNITY, 1999.— 142 p.
Balabanov I.T. Innovation Management. - St. Petersburg .: Petersburg, 2001. – 304 p.
Kadilnikova T.M. The methodology of monitoring system design of complex objects / Kadilnikova TM .// Building construction.-2004.-№60.- p.334-342.
Management of investment and innovation in small business: Proc. Benefit / V.M. Anshin, S.A. Filin. - M., 2003. – 360p.

Article has arrived on December 22, 2014

UDC 669.053.2-614.715

Ya. Myanovskaya, B. Zosimov, V. Drozhzhina, N. Kolbin *

Use of biotesting for an assessment of toxicity of dust of electric precipitators of electric arc furnaces

Limiting indication of hazard waste of metallurgical production is foetotoxic how to identify the greatest degree of hazard (Sec. 5.6.7 SP 2.1.7.1386-03).

Лимитирующим показателем вредности для отходов металлургического производства является фитотоксический, как выявивший наибольшую степень опасности (п. 5.6.7 СП 2.1.7.1386-03).

Лімітуючим показником шкідливості для відходів металургійного виробництва є фітотоксичний, як виявивший найбільший ступінь небезпеки (п. 5.6.7 СП 2.1.7.1386-03).

Introduction. For an assessment of toxicity of substances with further extrapolation of the received results on the person in scientific researches biological models are used. Broad application of biotesting for hygienic express diagnostics is based on several reasons, namely: ethical standards which demand reduction of number of researches on warm-blooded animals, their high sensitivity, universality, an integralness, simplicity and low cost of researches, need of transition from methods "in vivo" to methods "in vitro" [1, 2]. Besides, the attention to limited opportunities and shortcomings of sanitary and chemical control, lack of methods of the analysis and gages of many harmful factors which increases relevance of application and improvement of biotests for an assessment of pollution of objects of a circumambient [3] is often paid. Scientific optimism of the first years of use of biotests for hygienic researches has inspired hope for a possibility of development on the basis of biotesting of maximum concentration limit of harmful substances, and even on full replacement of all hygienic standards with a uniform control method - biotesting [4]. Attempts to adapt a method of biotesting and directly for definition of a class of danger of the solid and liquid waste [5] and soils occupied with waste of industrial production [6] continue. In Europe such researches are conducted within the Qualifier of waste (The directive of management of dangerous wastes 91/689/EEC) for studying of ecotoxic properties of waste on plants, the elementary and luminescent bacteria [7]. At application of a technique of biotesting for definition of a class of danger of industrial wastes to objects of a circumambient it is necessary to consider all system of indicators of danger, defining an integral indicator which depends on structure, structure of waste, their toxicological characteristics, an ekologo-hygienic situation, etc. as otherwise it is possible to draw wrong conclusions. So, at a biotestirovaniye of industrial wastes of metallurgical production and the soil of settlements on 4 types of test objects (erythrocytes and

leukocytes of blood, tissue of laboratory animals, microorganisms), it is established that between the danger class determined by a traditional technique and toxicity degree for test objects there are no reliable averages on force and strong bonds [8]. The degree of danger of industrial wastes established using traditional calculation methods quite often does not answer the data obtained when carrying out toxicological researches. So, at a complex assessment of waste of coal TETs - zoloshlak which traditionally belong to the 4th class of toxicity it is established that the main danger in them is constituted by oxides alkaline and alkaline earth metals, and according to toxicological characteristics they should be carried to the 3rd class (moderately dangerous wastes) [9].

Statement of material of researches. For an adequate assessment of toxicity and danger of industrial wastes there is no uniform universal method now. In this regard in modern hygienic researches this problem is solved by an integrated approach using the battery of the tests including an assessment of chemical composition of waste and physical and chemical properties of separate components (a volatility, solubility, mobility), studying of influence of waste on biological activity of the soil, their toxicological characteristics in relation to warm-blooded animals, hydrobionts, plants, etc. Pilot studies of industrial wastes of electrosteel works for the purpose of definition of their class of danger according to the normative document of the joint venture 2.1.7.1386-03 "Definition of a class of danger of toxic production wastes and consumption" were carried out according to the reduced scheme which is obligatory in all pilot studies of this sort. Besides, only on the basis of results of an experimental method reference of withdrawal to the 4th class of danger can be coordinated (a little dangerous). The results received according to the reduced scheme allow to estimate toxicity of withdrawal at rather short term, to reveal the limiting ways of its influence on Wednesday and the person, to define the direction of

* Mjanovska Yana PhD, associate professor NMetAU

Zosimov Boris, assistant NMetAU.

Drozhzhina Valentina, Head of the laboratory NMetAU

Kolbin Nikolai, PhD, associate professor NMetAU

Reviewer Tregubenko Gennadiy, Doctor of Technical Sciences (D.Sc.), Professor

further researches [10].

The experimental method used in the conducted researches allows to define a class of danger of withdrawal as whole taking into account the combined, complex action of its components and products of their transformation on health of the person and the environment of its dwelling. For an experimental assessment of danger of factory waste have been executed:

- assessment of water and migratory danger of components of withdrawal [11];
- withdrawal impact assessment on biological activity of the soil (method of measurement of oxidation-reduction potential) [12];
- an assessment of toxicity of withdrawal by biotesting methods on hydrobionts [13] and in the phytotest [14];
- an assessment of acute toxicity of extract of withdrawal at oral introduction to white rats [15, 16, 17].

In view of absence in waste of volatile components the assessment of waste on air and migratory danger was not carried out. The assessment of water and migratory danger of components of withdrawal is executed on the basis of studying of solubility of its separate components in a distilled water and buffer solution. Calculation of size of an approximate water and migratory indicator was carried out by results of chemical analysis of buffer extract of withdrawal (OVMPB) and water extract (OVMPV) on formulas (3) and (4)

$$ОВМПВ_6 = \sum \frac{C_i^6}{ПДК_6^i} \quad (1)$$

$$ОВМПВ_8 = \sum \frac{C_i^8}{ПДК_8^i}, \quad (2)$$

where C_{bi} and S_{vi} - the actual concentration of i -that component in buffer and water extracts, respectively, a mg/l; $ПДК_{vi}$ - maximum permissible concentration of maintenance of this component in water of reservoirs, mg/l; Σ - the sum.

Withdrawal impact assessment on biological activity of the soil was carried out by measurement of its oxidation-reduction potential (ORP) before processing by the extract received from waste. As soil model used the chernozem low-humus srednesmyty on the loess. For measurement of OVP applied standard rn-meter with the combined electrodes to a rn-metriya and to measurement of OVP.

OVP was calculated on a formula:

$$OVP = EMF + E_{vсп.}, \text{ where} \quad (3)$$

EMF – the indication of an arrow of the device, mV;

$E_{vсп.}$ – initial potential of the auxiliary electrode, mV.

For an assessment of toxicity of waste used a biotesting method on test organisms.

Toxicity of extract of waste for hydrobionts was studied on one-pedigree fishes of a type of the guppy (*Poecilia reticulata* Peters). Took fishes at the age of

1-2 weeks in experiment. Suitability of the guppy to testing was determined by their range of reaction to solution of potassium of chromate ($K_2Cr_2O_7$) which should be in range of 106-175 mg/dm³ and cause death of 50% of individuals. Testing was held with freshly cooked extract of waste. Indoor temperature was maintained at the level of 25 °C, water temperature – 23 °C. Sufficient concentration of the dissolved oxygen in water at the level of 8-10 mg/dm³ supported her by periodic blowing off by air by means of the aquarian microcompressor. Prepared three parallel series of experiences on 10 copies of the guppy in each capacity with a volume of 2,0 dm³ for extract 1 cultivation: 50 and 1: 500. As control served the groups of 10 fishes placed in mains otstoyanny water. Throughout experiment of fishes did not feed. Results considered in 96 hours. Calculation of arithmetic-mean number of the dead in experience concerning control of fishes was calculated on a formula:

$$And = (Hk - Huo / Hk) \cdot 100\%, \quad (4)$$

where And – quantity of the died fishes in experience concerning control;

Hk – arithmetic-mean quantity of live fishes in control, copies;

Huo – arithmetic-mean quantity of live fishes in experience, copies.

For determination of phytotoxicity of extract of waste used grade wheat seeds "Fodder". For a prorashchivaniye of seeds used a method of sandy cultures. For this purpose added a nutrient mixture of Pryanishnikov (g/kg) to a structural skeleton of the model soil standard (MSS): NH NO - 0,24; CaHPO - 0,172; MgSO - 0,6; CaO x 2H O - 0,344; KCl - 0,16; FeCl - 0,025. As a structural skeleton of MPE took the medium career sand sifted through a sieve with a diameter of openings of 2 mm, which is washed out from inclusions, organic and mineral compounds and brought to an air-dry state. The principle of the test for germination is based on availability of dependence between concentration of substance in the soil and extent of impact on the biotest. Experience was put in Petri's cups filled with 50 g of the sand brought to total moisture capacity. Before crops brought the studied extract divorced a distilled water 1 in each cup filled with the soil: 5 then sowed 30 seeds in each cup. The sowed cups termostatirovat at $t^{\circ} +23^{\circ}C$ within 7 days. Results of experience considered for the 3 and 7 days. As indicators of influence considered viability of seeds as a percentage in relation to control and length of roots of sprouts, as a percentage braking of their development concerning control. The cultivation causing braking of development of roots of sprouts not less than 20% concerning control was considered acting. For an assessment of reliability of discrepancies between selections, considering their rather small size, the nonparametric method has been chosen: Mang-Whitney's (pu) V-criterion, and also reliability of discrepancies between development and "control" types by means of a Student t-test

number (pt). The assessment of reliability of discrepancies of average length of roots of wheat between "control" and development types was carried out in parallel by these two methods. The assessment of acute toxicity of extract is carried out in experiment on white rats by definition of LD50 at single introduction of extract of waste. Extract has been received when mixing integral waste with the bidistilled water in the ratio 1:1, hashing, insisting and stirring within 24 hours with the subsequent filtering of suspension via the "blue tape" filter. Research of toxicity of water extracts of waste was conducted on white rats –males of the line "Vistar" at the age of 2,5-3,0 months weighing 150-250 g. Water extracts of waste were entered through the graduated probe into a stomach once in doses 1000, 2000, 3000,

5000, and 10 000 mg/kg. The animal of control group into a stomach entered the equivalent volume of a distilled water. After introduction of extracts animals were under supervision 3 weeks. The general behavior of animals, coloring mucous, a muscular tone, frequency and nature of breath, reaction to eksterotseptivny irritations were considered. Calculation of doses of LD16, LD50 and LD8 was carried out by Litchfield and Uilkokson's method. Results of experiments were evaluated using Stijudent's criterion.

Assessment of danger of components of withdrawal on toxic action on hydrobionts – fishes of a type of *Poecillia reticulata* Peters. **Rezultaty** of biotesting of water extracts from waste in fishes are reflected in tab. 1, tab. 2.

Table 1 - Determination of acute lethal toxicity of water extracts of dust of electric precipitators (averaged surface sample)

Capacity	Frequency rate of dilution of extract	Parallel measurements	Concentration of the dissolved O ₂ , mg/l	Stake. live fishes, ekzempl.	Average arifm. stake. live fishes, ekzempl.	Kol.pogibshry b.Otnositelno. kontrolya, %
Control	without extract	1 2 3	8 8 7	8 10 10	9,3	-
1	1: 50	1 2 3	9 8 9	7 7 8	7,3	21,5
2	1: 500	1 2 3	8 8 8	9 9 8	8,7	6,4
3	1: 1000	1 2 3	7 6 7	9 9 10	9,3	0%
4	1: 10000	1 2 3	7 7 8	10 9 10	9,7	0%

Table 2 - Determination of acute lethal toxicity of water extracts of dust of electric precipitators (averaged surface sample)

Capacity	Frequency rate of dilution of extract	Parallel measurements	Concentration of the dissolved oxygen, mg/l	Quantity of live fishes, copies	Arithmetic-mean quantities of zhivy fishes, copies	Quantity the died fishes concerning control, %
Control	without extract	1 2 3	8 8 7	9 10 10	9,7	-
1	1: 50	1 2 3	9 8 9	9 9 8	8,7	10,3
2	1: 500	1 2 3	8 8 8	9 9 10	9,3	4,1
3	1: 1000	1 2 3	7 6 7	10 9 10	9,7	0%
4	1: 10000	1 2 3	7 7 8	10 10 9	9,7	0%

Proceeding from results of biotesting of water extracts from waste on fishes of *Poecillia reticulata*

Peters the threshold of acute toxicity of an extract on an indicator of mean effective cultivation is in range>

10-102 that corresponds to characteristics of low-dangerous wastes (the IV class of danger).

Conclusion. On the basis of a complex experimental assessment of degree of danger of waste of metallurgical production of electrosteel works – the following classes of danger are established to the dust of electric precipitators executed according to requirements of health regulations "Definition of a class of danger of toxic production wastes and consumption" of the joint venture 2.1.7.1386-03 according to the reduced scheme:

- on water and migratory danger – the IV class ("low-dangerous wastes");

- on influence of waste on biological activity of the soil (change of oxidation-reduction potential) – the IV class ("low-dangerous wastes");

- on toxicity of withdrawal for hydrobionts (biotesting on hydrobionts – fishes of the guppy) – the IV class ("low-dangerous wastes");

- on toxicity of withdrawal for plants in the phytotest – the III class ("moderately dangerous wastes");

- on acute toxicity of waste at oral introduction to white rats – the IV class ("low-dangerous wastes").

The limiting harm indicator for this type of waste is phytotoxic as revealed the greatest degree of danger of withdrawal (item 5.6.7 of the joint venture 2.1.7.1386-03).

Reference

1. Yurkova I.N. Express method of biotesting of toxicity of water environments//Problemi prirokoristuvannya, staly rozvitka that tekhnogenno i bezpek reg_on_v. Mat-whether III m_zhnarod. sciences. - praktich. konfer., Ch. II; Dn_propetrovsk, Ukrana, 03-08 zhovtnya 2005 ruble / Redkol.: A.G. Shapar (heads. Edition) that _n. – Dn_propetrovsk, 2005. – Page 252-254
2. Bakand S., Winder C., Khalil C., Hayes A. Toxicity assessment of industrial chemicals and airborne contaminants: transition from in vivo to in vitro test methods: review//Inhal. Toxicol. – 2005. - No. 17 (13). – P. 775-787.
3. Methodical recommendations about application of biotesting for an assessment of quality of water in systems of economic drinking water supply. MR No. LQOC PV R 005-95. – M, 1995.
4. O.F.'s paneling//Water resources. – 1995. - No. 3. – Page 63-64.
5. Gorban N. S. Ekologicheskaya assessment of danger and toxicity waste / Materials of the 1st international conference "Cooperation for a Solution of the Problem of Waste", on February 5-6, 2004 Kharkiv. – Page 191-193.
6. Ashikhmina T.Ya., Domracheva L.I., Dabakh E.V., G. Ya., Ogorodnikov S.Yu. Cantor., Timonyuk V. M. Bioindikation and biotesting of environments and objects in the organization of environmental monitoring in the territory of a zone of protective measures of objects of destruction of the chemical weapon / the Information and analytical collection "Federal and regional problems of destruction of the chemical weapon", Release 6. M.: Chemical disarmament. - 2004.
7. Pandard P., Devillers J., Charissou A.M., Poulsen V., Jourdain M.J., Ferard J.F., Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of waste//Science Total Environment. – 2006. - No. 363 (1-3). – P. 114-125.
8. Mikhayluts A. P., A. S's Reasons., Zinchuk S. F., Minakov E. S. Otsenk of production waste of KMK on biotesting rezulta//the WHAT BULLETIN of INEKA No. 6 (77), June, 2002.
9. Kurkatov S. V., Andreyeva S. G. Toksiko-gigiyenichesky assessment of production wastes of the leading industrial industries of Krasnoyarsk Krai//Hygiene and sanitation. – 2004. - No. 4. – Page 22-24
10. Definition of a class of danger of toxic waste production and consumption. Health regulations of the joint venture 2.1.7.1386-03.
11. Russian G.G. Physical and chemical methods of the analysis in agrochemistry. – M.: Agropromizdat, 1990. – 303 pages.
12. Laboratory classes in soil science: Manual. / M. V. Novitsky, I. N. Donskoy, D. V. Chernov, etc. - SPb.: Nauki Avenue, 2009. - 320 pages.
13. A technique viznachennya gostro i letalno i toksichnost_ on riba of Poecilia reticulata Peters. KND 211.1.4.057-97.
14. Methodical recommendations about hygienic justification of maximum concentration limit of chemicals in the soil. No. 2609-82 MR.
15. Principles and methods of a toxicological assessment of chemicals. Part I. Hygienic criteria of a state of environment. – WHO, Geneva, 1981. – 321 pages.
16. Sanotsky I.V. Methods of determination of toxicity and danger of chemicals. – M.: medicine, 1970. – 343 p.
17. GOST 12.1.007-76 "Harmful substances. Classification and general safety requirements".

Article has arrived on January 16, 2015

ЗМІСТ

Р.В. АНКУДИНОВ, Л.В. КАМКИНА, Я.В. МЯНОВСКАЯ*

МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ-КИСЛОРОД-УГЛЕРОД.....5

Я.В. МЯНОВСКАЯ, Ю.С. ПРОЙДАК, М.КАРБОВНИЧЕК, О.С. РОЗЕНБЕРГ*,

О ПОСТРОЕНИИ СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОМАРГАНЦА.....8

О.Г. БЕЗШКУРЕНКО, Ю.М. ГРИЩЕНКО, В.Ю. КАМКІН*

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ РОЗКИСЛЕННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВОЇ ЕЛЕКТРОСТАЛІ 10

А.Н. ПАНЧЕНКО, Н.В. СУСЛО*

К ВОПРОСУ ОБ УЛУЧШЕНИИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛИ 30X14Г8Ю2Л 13

Ю.І. СОКУР, М. КАРБОВНИЧЕК, А.П. МІШАЛКІН*

РАЦІОНАЛЬНА ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПЕРЕРОБКИ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ШЛАКОУТВОРЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ 16

А.Г. ВЕЛИЧКО, ДУ ЮНЬШЕН, М.И. ГАСИК*

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА-ПЕГМАТИТА НА СВОЙСТВА ШЛАКОВ И СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ СПЛАВА ПРИ ВЫПЛАВКЕ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА.....22

А.В. РЕВЕНКО, О.А. РЕВЕНКО*

ЭНТРОПИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ.....27

А.М. ГРИШИН, В.К. СИМОНОВ, И.С. ЩЕГЛОВА*

ТЕРМОДИНАМИКА И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cr_2O_3 В ОТСУТСТВИИ РАСПЛАВОВ ...31

Г.Н. ТРЕГУБЕНКО*

ЭФФЕКТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО КАРБЕНИТРИДНОГО УПРОЧНЕНИЯ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ РАЗЛИВКИ 37

М.М. БОЙКО*

ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОДИНАМІКИ АГЛОМЕРАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ШИХТОВИХ МАТЕРІАЛІВ 40

О.В. БАБЕНКО*

ВДОСКОНАЛЕННЯ ВИРОБНИЦТВА АГЛОМЕРАТУ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ СПІЛЬНО ПОДРІБНЕНИХ МАТЕРІАЛІВ. 43

Т.В. КОЖАНОВ, М.В. ЯГОЛЬНИК, О.О. ДЯДІН*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОМЕННИХ ТА СТЕЛЕПЛАВИЛЬНИХ ШЛАМІВ У СКЛАДІ АГЛОШИХТИ НА ПРОДУКТИВНІСТЬ АГЛОУСТАНОВКИ ТА ЯКІСТЬ АГЛОМЕРАТУ.....46

В. Г. ІВАНОВ, В. В. ЛУНЬОВ*

ВПЛИВ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ КАРБОТЕРМІЧНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ІЛЬМЕНІВСЬКОГО КОНЦЕНТРАТУ НА МОРФОЛОГІЮ ГРАФІТНИХ ВКЛЮЧЕНЬ ЧАВУНУ 49

С.В. БЕЙЦУН, Н.В. МИХАЙЛОВСКИЙ, В.Ю. МУРДИЙ*

ВЛИЯНИЕ СКВАЖНОСТИ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА РАЗОГРЕВА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША НА ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ФУТЕРОВКИ 53

С.А. КАРПЕНКО, Л.П. ГРЕС., В.П. ИВАЩЕНКО, В.И. НАБОКА, А.П. ФОМЕНКО, С.Е. САФОНОВ, М.Ю. ИВАНОВ*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН НИЗКОЙ СТОЙКОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКОВ ДЛЯ НАГРЕВА КОМПОНЕНТОВ ГОРЕНИЯ ВОЗДУХОНАГРЕВАТЕЛЕЙ ДП-2 ОАО «ЗАПОРЖСТАЛЬ» 55

А. А. ВНУКОВ, А. Н. ГОЛОВАЧЕВ *

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧУГУННЫХ ИЗДЕЛИЯХ.....59

В.Т. КАЛИНИН, Н.В.СУСЛО, В.А. КРИВОШЕЕВ, Д.И.НАВРОЦКИЙ

ОБРАБОТКА ЧУГУНА БРИКЕТИРОВАННЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ ЛИТЫХ МЕЛЮЩИХ ШАРОВ 64

А.А. ЧУЕВ, Н.Е. ПАНЮШКИН, Я.В. ФРОЛОВ*

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ БЕСШОВНЫХ ТРУБ, ПРОКАТЫВАЕМЫХ НА АГРЕГАТАХ С ДВУХВАЛКОВЫМ ПРОШИВНЫМ СТАНОМ. 67

Ю. Г. РОЗОВ*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СХЕМ ПРЕССОВАНИЯ-ВОЛОЧЕНИЯ ПРИ ОБЖАТИИ ПРОТАЛКИВАНИЕМ ТРУБЧАТОЙ ЗАГОТОВКИ НА ОПРАВКЕ..... 70

Н.В. ПОЛЯКОВА*

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ ПРОКАТНИХ ВАЛКІВ ВИБОРОМ РАЦІОНАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ВИСОКОХРОМИСТОГО ЧАВУНУ74

О.С. БЕШТА, В.М. КУВАЕВ, Д.О. ИВАНОВ, І.В. ПОЛІТОВ, Ю.О.ДІННІК*

ПРОБЛЕМИ УПРАВЛІННЯ ЗМОТКОЮ СОРТОВОГО ПРОКАТУ В УМОВАХ ДРІБНОСОРТНО-ДРОТОВОГО СТАНУ ПАТ «АРСЕЛОРМІТТАЛ КРИВИЙ РІГ» 78

Е.В. БЕЛАЯ*

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ КОЛЕС 82

В.К.НИКОЛАЕВ, В.А. ДОМОРАЦЬКИЙ*

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ НАДІЙНОСТІ ВУЗЛІВ ТЕРТЯ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК..... 86

Г.Г. ШЛОМЧАК Т.І. ФІРСОВА М.А. МИРОНЕНКО*

ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ПРОКАТКИ РЕОЛОГІЧНО СКЛАДНИХ МЕТАЛІВ З ОБМЕЖЕНОЮ ПЛАСТИЧНІСТЮ..... 89

Т. В. БАЛАХАНОВА, Г. В. ЛЕВЧЕНКО, Г. О. МЕДИНСЬКИЙ*

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МАКРОСТРУКТУРИ ТА ДЕФЕКТІВ ПОВЕРХНІ ТРУБНИХ ЗАГОТОВОК, ВИГОТОВЛЕНИХ З БЕЗПЕРЕРВНОЛИТИХ ЗЛИТКІВ..... 92

Т.М. КАДИЛЬНИКОВА, В.О.КУЛИК, І.Л.ШИНКОВСЬКА, І.П.ЗАЄЦЬ, Ю.О.ДІННІК*

СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ МОНІТОРИНГОВИМИ ІННОВАЦІЙНИМИ ПРОЕКТАМИ В СУЧАСНИХ УМОВАХ 97

Я.В.МЯНОВСКАЯ, Б.Ю. ЗОСИМОВ, В.С.ДРОЖЖИНА, Н.А.КОЛБИН*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОТЕСТИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ ДУГОВЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ 100

R. ANKUDINOV, L. KAMKINA, Y. MJANOVSKA*

PROCEDURE OF THEORETIC RESEARCH FOR PHASE EQUILIBRIUM CONDITIONS IN SYSTEM SILICON-OXYGEN-CARBON (Si-O-C) 105

YA. MJANOVSKA, YU. PROIDAK, M. KARBOVNICHEK, O. ROZENBERG*

CONSTRUCTION OF STATIC MODEL OF CARBON FERROMANGANESE PRODUCTION PROCESS 108

O.BEZSHKURENKO, Y.GRISHENKO, V.KAMKIN*

THERMODYNAMICS ANALYSIS OF PROCESSES OF DESOXYDATING OF HIGH-CARBON ELECTROSTEEL 110

A.PANCHENKO, N.SUSLO*

NITROGEN SOLUBILITY AS A FACTOR OF ECONOMIC EFFICIENCY DURING ALLOYING OF NICKEL FREE ELECTRIC FURNACE STEEL FOR GRATE BARS OF CALCINATION OVENS AND SINTERING MACHINES..... 113

Y. SOKUR, M.KARBOVNICHEK, A. MISHALKIN*

RATIONAL TECHNOLOGICAL SCHEME OF PROCESSING INDUSTRIAL WASTE AND GETTING OF THE SLAGMATERIAL PURPOSE..... 116

A.VELICHKO, DU YUNSHEN, M. GASIK *

INFLUENCE OF ALKALINE ALUMINOSILICATE —PEGMATITE ON PROPERTIES OF SLAGS AND DECLINE OF LOSSES OF ALLOY AT SMELTING FERRO-ALLOY SILICON MANGANESE 121

A. REVENKO, O. REVENKO *

THE ENTROPY OF COMPONENTS OF METALLURGICAL MELTS 126

A.GRISHIN, V.SIMONOV, I.SHCHEGLOVA*

THERMODYNAMICS AND SOME FEATURES OF KINETICS OF Cr_2O_3 COMPLEX REDUCTION WITHOUT MELTING 130

G. TREGUBENKO*

EFFECT OF ADDITIONAL CARBONITRIDE WORK-HARDENING LOW ALLOY STEEL WITH THE USE OF CENTRIFUGAL TEEM.....136

M.BOYKO *

INVESTIGATION OF GAS DYNAMICS SINTERING PROCESS USING VARIOUS TECHNIQUES OF PRELIMINARY PREPARATION OF CHARGE MATERIALS 139

A. BABENKO*

IMPROVING PRODUCTION OF SINTER WITH USING CO-GRINDING MATERIALS.....142

T. KOZHANOV, M. YAGOLNIK, O. DYADIN*

ANALYSIS OF EFFICIENCY OF USE OF DOMAIN AND STEELMAKING SLUDGE IN THE SINTERING CHARGE 145

V. IVANOV, V. LUNYOV*

EFFECT OF TITANIUM IRON-BASED BY-PRODUCTS IN THE FURNACE CHARGE ON CAST IRON GRAPHITIZATION.....148

S. KARPENKO, L. GRES, V. IVASHCHENKO, V. NABOKA, A. FOMENKO, S.SAFONOV, M. IVANOV. *

STUDIES TO IDENTIFY ORIGINS OF THE HEAT EXCHANGERS' LOW STABILITY TO HEAT COMBUSTION PARTICLES IN THE DP-2 COWPER STOVES AT THE OJSC ZAPOROZHSTAL 152

A. VNUKOV, A. GOLOVACHEV*

THE INFLUENCE OF ELECTRO DEPOSITION CONDITIONS TO PROPERTIES OF ZINC COATING APPLIED ON CAST IRON PRODUCTS.....156

V.. KALININ, N.SUSLO, V. KRIVOSHEYEV, D.NAVROTSKY*

CAST IRON PROCESSING BY THE BRICKETED MODIFIERS FOR INCREASE OF PROPERTIES OF THE CAST GRINDING SPHERES 160

A. CHUEV, N. PANYUSHKIN, Y. FROLOV*

INCREASING OF SURFACE QUALITY FOR SEAMLESS PIPES, ROLLED ON UNITS WITH A THREE-ROLL PIERCING MILL.....162

YU. ROZOV *

USE OF SCHEMES OF PRESSING DRAWING WHEN SINKING BY PUSHING THROUGH OF TUBULAR PREPARATION ON A MANDREL.....165

N. POLYAKOVA*

IMPROVING OF THE ROLLING MILL ROLLS QUALITY BY THE CHOICE OF HIGH CHROMIUM CAST IRON SURFACE LAYER'S RATIONAL STRUCTURE, ACCORDING TO ITS ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS. 169

A.BESHTA, V.KUVAEV, D.IVANOV, I.POLITOV, Y DINNIK*

MANAGEMENT PROBLEMS OF WINDING OF SPECIAL ROLLED METAL IN CONDITIONS OF MILL "ARCELORMITTAL KRYVIY RIH" 173

E. BELAY*

ANALYSIS OF MODERN PROTECTIVE COATING AND DEVELOPMENT OF CORROSION PROTECTION SYSTEM FOR RAILWAY WHEELS ENSURING RELIABILITY FRICTION WHEN USING PRODUCTS OF PYROLYSIS OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS 181

G. SHLOMCHA, T. FIRSOVA, N. MIRONENKO*

THE PHYSICAL MODEL IN THE PROCESSES OF ROLLING METALS OF COMPLEX RHEOLOGY WITH LIMITED PLASTICITY 184

T.KADILNIKOVA, V. KULIK, I. SHINKOVSKAYA, I. ZAETS,Y. DINNIK*

CONTROL SYSTEMS OF MONITORING INNOVATIVE PROJECTS IN MODERN CONDITIONS 187

YA. MYANOVSKAYA, B. ZOSIMOV, V. DROZHZHINA, N. KOLBIN *

USE OF BIOTESTING FOR AN ASSESSMENT OF TOXICITY OF DUST OF ELECTRIC PRECIPITATORS OF ELECTRIC ARC FURNACES 190

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МЕТАЛЛУРГИИ

Загальнодержавний науково-технічний журнал

Засновник: Відділення матеріалознавства і металургії Академії інженерних наук України

Головний редактор, голова редакційної ради
чл.корр.НАНУ О.Г.Величко.

Зам. головного редактора д.т.н., професор Камкіна Л.В.

Відповідальний секретар к.т.н., доцент Діннік Ю.О.

Комп'ютерне верстання ас. Безшкурєнко О.Г.

Адреса редакції: 49600, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 4.

<http://nmetau.edu.ua/ru/mdiv/i2004/p1504>

2015. Підписано до друку 30.03.2015 року.

Передплатний індекс видання 23954.

Тираж 100 примірників.

Ціна вільна

@ Теория и практика металлургии, 2015