Міжнародний науково-теоретичний та виробничий журнал

СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ

№ 2
2024

Видається з 1985 року
4 випуски на рік

Сучасна електрометалургія ◊ Electrometallurgy Today

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ, м. Київ:
С.В. Ахонін (головний редактор),
В.О. Березос, Ф.К. Біктагіров, Ю.В. Костецький,
В.А. Костін, І.В. Крівцун,
А.І. Устінов, В.О. Шаповалов;
М.М. Гасик, Аалто Університет, Еспоо, Фінляндія;
М.І. Гречанюк, Інститут проблем
матеріалознавства НАНУ, м. Київ;
О.М. Івасішин, Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАНУ, м. Київ;
Ю.Г. Квасницька, ФТІМС НАНУ, м. Київ;
П.І. Лобода,
НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», м. Київ;
О.В. Овчинников, ЗНТУ, м. Запоріжжя;
С.В. Петров, Інститут газу НАНУ, м. Київ.

Виконавчий редактор — О.Т. Зельніченко,
Міжнародна Асоціація «Зварювання», м. Київ

Видавець
Міжнародна Асоціація «Зварювання»

Редакція
Д.М. Дяченко (відповід. секретар),
Л.М. Герасименко, Т.Ю. Снєгірьова

Адреса редакції
ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ,
03150, Україна, Київ,
вул. Казимира Малевича, 11
Тел./факс: (38044) 205 23 90
E-mail: journal@paton.kiev.ua
https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem

Журнал входить до переліку затверджених
Міністерством освіти і науки України видань
для публікації праць здобувачів наукових ступенів
за спеціальностями 132, 133.
Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020.

Рекомендовано до друку
редакційною колегією журналу.

Журнал зареєстровано Національною радою України
з питань телебачення і радіомовлення
9 травня 2024 року,
ідентифікатор медіа R30-04567.

ISSN 2415-8445
DOI: https://doi.org/10.15407/sem

Передплата 2024
Передплатний індекс 70693
4 випуски на рік (видається щоквартально)
Друкована версія: 1200 грн. за річний комплект
з урахуванням доставки
рекомендованою бандеролло.
Електронна версія: 1200 грн. за річний комплект.

ЗМІСТ*

До 95-річчя з дня народження академіка М.І. Гасика 3

ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ ТА ФЕРОСПЛАВІВ

Шевченко Д.В., Приходько С.В., Надточій А.А., Шутов В.Ю., Овчарук А.М. Розвиток технології виробництва феронікелю в Україні 5

Пройдак Ю.С. Технології виплавки сталі для залізничних коліс різного функціонального призначення 13

Гасик М.М. Моделювання електродугового режиму електропечі і аналіз її функціонування у реальному часі 20

Пройдак Ю.С., Гладких В.А., Рубан А.В. Експериментальні дослідження енергії зв'язку кремнію в марганцеворудних матеріалах і шлаках 25

Гасик М.М. Оптимізація вогнетривкої футеровки печі для виробництва феромарганцю 30

Богаченко О.Г., Міщенко Д.Д., Гончаров І.О., Нейло І.О., Гасик М.М., Кійко С.Г., Логозинський І.М., Горбань К.М. Композитні (гнотові) графітовані електроди для промислових дугових сталеплавильних печей постійного та змінного струму 35

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Ахонін С.В., Білоус В.Ю., Северин А.Ю., Селін Р.В., Петриченко І.К. Вплив термічної обробки на структуру і властивості алюмініду титану TI–28Al–7Nb–2Mo–2Cr та його зварних з'єднань 46

Смірнов О.М., Нарівський А.В., Ухін В.Є., Туник В.О. Дослідження фізико-механічних властивостей рафінованої міді у якості матеріалу для стінок кристалізаторів МБЛЗ 53

ІНФОРМАЦІЯ

Передбачення температури плавлення матеріалів 34

Перші технології електрошлакового переплаву 58

«ДНІПРОМЕТИЗ ТАС»: розширення горизонтів на виставці Düsseldorf WIRE 2024 60

*Статті з журналу «Сучасна електрометалургія» вибірково перевидаються англійською мовою в журналі «The Paton Welding Journal»: https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj

© ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, МА «Зварювання», 2024

Підписано до друку 10.06.2024. Формат 60×84/8. Офсетний друк.
Ум. друк. арк. 7,00. Друк ТОВ «ДІА». 03022, м. Київ-22, вул. Васильківська, 45.

International Scientific-Theoretical and Production Journal

ELECTROMETALLURGY TODAY

№ 2
2024

Published since 1985
4 times a year

Electrometallurgy Today ◊ Suchasna Elektrometalurhiya

EDITORIAL BOARD

Scientists of E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU, Kyiv:
S.V. Akhonin (Editor in Chief),
V.O. Berezos, **F.K. Biktagirov, Yu. V. Kostetskyi** , **V.A. Kostin**, **I.V. Krivtsun**, **A.I. Ustinov**, **V.O. Shapovalov**;
M.M. Gasik, Aalto University, Espoo, Finland;
M.I. Grechanyuk, Institut for Problems of Material Science of NASU, Kyiv;
O.M. Ivasishyn, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU, Kyiv;
Yu.H. Kvasnytska, Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, Kyiv;
P.I. Loboda, NTUU «Igor Sykorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv;
O.V. Ovchynnukov, Zaporozhye National Technical University, Ukraine;
S.V. Petrov, The Gas Institute of NASU, Kyiv.

Executive Editor — O.T. Zelnichenko, International Association «Welding», Kyiv, Ukraine.

Publisher
International Association «Welding»

Editors
D.M. Diachenko (execut. secretary), L.M. Gerasymenko, T.Yu. Snegiryeva

Address of Editorial Office
E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU,
03150, Ukraine, Kyiv,
11 Kasymyr Malevych Str.
Tel./Fax: (38044) 205 23 90
E-mail: journal@paton.kiev.ua
https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem

The Journal is included in the list of publications approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine for the publication of works of applicants for academic degrees in specialties 132, 133. Order of the MES of Ukraine № 409 of 17.03.2020.

Recommended for printing editorial board of the Journal.

The Journal was registered by the National Council of Ukraine on Television and Radio Broadcasting on 09.05.2024, carrier identifier R30-04567.

ISSN 2415-8445
DOI: https://doi.org/10.15407/sem

Subscription 2024
Subscription index 70693
4 issues per year (issued monthly), back issues available.
$128, subscriptions for the printed (hard copy) version, air postage and packaging included.
$96, subscriptions for the electronic version (sending issues of Journal in pdf format or providing access to IP addresses).

CONTENTS*

To the 95th Birth Anniversary of Academician M.I.Gasik 3

ELECTROMETALLURGY OF STEEL AND FERROALLOYS

Shevchenko D.V., Prikhodko S.V., Nadtochii A.A., Shutov V.Yu., Ovcharuk A.M. Development of the technology of ferronickel production in Ukraine 5

Projdak Yu.S. Technologies of melting steel for railway wheels for different functional purposes 13

Gasik M.M. Simulation of electric arc mode of electric furnace and analysis of its operation in real time 20

Projdak Yu.S., Gladkykh V.A., Ruban A.V. Experimental studies of silicon bond energy in manganese ore materials and slags 25

Gasik M.M. Optimization of the refractory lining for ferromanganese production furnace 30

Bogachenko O.G., Mishchenko D.D., Goncharov I.O., Neilo I.O., Gasik M.M., Kiiko S.G., Logozinskyi I.M., Gorban K.M. Composite (cored) graphitized electrodes for industrial DC and AC steel-melting furnaces 35

MATERIALS SCIENCE

Akhonin S.V., Bilous V.Yu., Severyn A.Yu., Selin R.V., Petrichenko I.K. Heat treatment influence on the structure and properties of Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr titanium aluminide and its welded joints 46

Smirnov O.M., Narivskyi A.V., Ukhin V.Ye., Tunik V.O. Investigations of physico-mechanical properties of refined copper as a material for CCM mould walls 53

INFORMATION

Prediction of the Melting Temperature of Materials 34

First Electroslag Remelting Technologies 58

«DNIPROMETYZ TAS»: Expanding Horizons at the Düsseldorf WIRE 2024 Exhibition 60

*Articles from «Electrometallurgy Today» are selectively translated into English and included in to the contents of «The Paton Welding Journal»: https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj

© E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU, IA «Welding», 2024

ДО 95-РІЧЧЯ З ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА М.І. ГАСИКА

1929–2021

Михайло Іванович Гасик народився 30 червня 1929 р. в с. Семенівка Пологівського району Запорізької області. У 1954 р. закінчив Дніпропетровський металургійний інститут (нині — Український державний університет науки і технологій — УДУНТ) і все подальше його життя, наукова та педагогічна діяльність були пов'язані з цим закладом вищої освіти.

Наукова діяльність М.І. Гасика почалася з проведення досліджень на заводі «Дніпроспецсталь», Запорізькому та Нікопольському заводах феросплавів, Запорізькому алюмінієвому і абразивному комбінатах та ін. Багатопланові теоретичні розробки й практичні дослідження, а також роботи з освоєння нових електрометалургійних технологій були узагальнені в кандидатській (1961 р.) та докторській (1969 р.) дисертаціях.

М.І. Гасик — видатний вчений в галузі електрометалургії сталі і феросплавів, електротермії кольорових металів та неорганічних матеріалів. Ним виконано фундаментальні дослідження з фізичної хімії високотемпературних процесів у металевих та оксидних системах на базі марганцю, хрому, кремнію, алюмінію, розроблені ефективні технології рафінування феросплавів у вакуумі, виплавки спеціальних сталей для атомної енергетики, нафтогазової галузі, транспортного машинобудування.

Під керівництвом М.І. Гасика підготовлені 62 кандидата і 14 докторів технічних наук в галузі електрометалургії феросплавів, сталі та сплавів кольорових металів, електротермії.

Особисто і в співавторстві М.І. Гасиком опубліковано більш ніж 500 наукових робіт, серед них 28 монографій та 8 підручників. Монографія «Марганець» (1977 р.) відзначена премією ім. Є.О. Патона Президії НАН України. В 1997 р. у США опублікована монографія «Металургія хрому», в якій автори Гасик М.І. і Лякішев М.П. узагальнили результати своїх багаторічних досліджень з металургії хрому та його сплавів. Високу оцінку Президії НАН України отримали монографії «Електрометалургія феросиліцію» (видана в Україні та в Китаї і здобула премію ім. З.І. Некрасова, 2012 р.), «Електротермія кремнію» (премія ім. М.М. Доброхотова, 2013 р.). У складі престижного колективу М.І. Гасик був членом редакційної колегії та співавтором Енциклопедичного словника з металургії у 2-х томах (2000 р.). У творчій співпраці з вченими республіки Казахстан видана монографія «Хром Казахстану».

За участі М.І. Гасика міжнародним авторським колективом вчених і спеціалістів феросплавної промисловості України, Фінляндії, Норвегії, Південної Африки, Ісландії опубліковано у Великобританії (Оксфорд) книгу «Handbook of Ferroalloys. Theory and Technology» (Edited by Michael M. Gasik, 2013).

Книга «Теорія і технологія виробництва феросплавів» (автори М.І. Гасик, М.П. Лякішев, Б.І. Ємлін, 1988 р.) затверджена Міністерствами освіти України та РФ як підручник для студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за спеціальністю «Металургія чорних металів». Цей підручник перекладено та видано у Китаї. Підручник «Фізикохімія та технологія електроферосплавів» (М.І. Гасик, М.П. Лякішев, 2005 р.) затверджено Міністерствами освіти і науки України та РФ для студентів металургійного напряму.

Вагомим внеском в реєстр навчальної літератури для бакалаврів, магістрів, аспірантів є навчальний посібник «Металургія феросплавів» Лякішева М.П., Гасика М.І., Дашевського В.Я., який видано у трьох частинах.

Видавництвом «Springer» (Швейцарія) у 2020 році видано книгу «Ferroalloys» обсягом 530 сторінок (Гасик М.І., Дашевський В.Я., Біжанов А.М.), де систематизовано як базові аспекти теорії виробництва феросплавів, так і практика технології феросплавів з кремнієм, марганцем, хромом, молібденом, ванадієм, титаном, ніобієм, цирконієм, алюмінієм, лужноземельними та рідкоземельними металами, бором, нікелем, кобальтом, фосфором, селеном і телуром (включаючи характеристики шихтових матеріалів і технологічні параметри процесів). Розглянуто технології виробництва електродів і пічного обладнання для феросплавної промисловості, а також питання переробки відходів і методи вирішення екологічних проблем сучасного виробництва феросплавів.

М.І. Гасик організував проведення українських і міжнародних конференцій з проблем теорії та технології електрометалургії сталі, феросплавів, неорганічних матеріалів, у співавторстві репрезентував доповіді на Міжнародні конгреси з феросплавів, приймав активну участь в роботі конгресу INFACON.

Першість і новизна розробок М.І. Гасика захищені більш ніж 250 авторськими свідоцтвами СРСР, патентами України, Росії, США, Великобританії, Японії, Франції та інших держав. Його роботи, виконані

у співпраці з іншими, відзначені трьома Державними преміями України за: розробку і впровадження технологічної схеми та пощабельних процесів виробництва електротермічного силуміну для ливарних виробів широкого призначення (1997 р.); електрометалургійний марганцевий комплекс України: наукові і проєктно-конструкторські розробки, освоєння унікальних електропечей, запровадження нових енерго- та ресурсоощадних технологій виробництва феросплавів, підвищення конкурентоспроможності продукції та вирішення екологічних завдань (1998 р.); інвестиційний металургійний комплекс інноваційних технологій виробництва сталі та суцільнокатаних коліс, які забезпечують їхню високу конкурентоспроможність на міжнародних ринках транспортного металу (2014 р.), та премією Ради Міністрів СРСР «За технічне переоснащення виробництва марганцевих феросплавів разом із впровадженням печей великої потужності» (1990 р.).

За значний внесок у розвиток теорії і технології металургійного виробництва й підготовку наукових працівників вищої кваліфікації та інженерно-технічного кадрового потенціалу Придніпров'я М.І. Гасик нагороджений орденом «За заслуги III ступеня», Почесними грамотами Президії Верховної Ради СРСР (1997 р.), Верховної Ради України (2010 р.).

Президія Академії Наук Вищої Школи України нагородила М.І. Гасика премією Ярослава Мудрого за високі досягнення в галузі науки та техніки (2002 р.).

Гасик М.І. отримав статус Лауреата регіонального конкурсу «Світочі Придніпров'я» у номінації «Кращий діяч науки Придніпров'я» (2012 р.).

Як завідувач кафедри електрометалургії НМетАУ Гасик М.І. вніс багато новацій у сферу педагогічної роботи. З його ініціативи в ДМетІ (тепер УДУНТ) у 1976 р. був створений електрометалургійний факультет, яким він керував протягом 12 років. Він активно брав участь у розробці навчально-методичних програм, був членом ради з ліцензування та акредитації закладів вищої освіти гірничо-металургійного спрямування.

Михайло Іванович зробив чималий внесок у підготовку й атестацію інженерних та наукових кадрів, як член низки спеціалізованих рад з захисту дисертацій, а також експертних рад ВАК СРСР і ДАК України в різні проміжки часу, член секції металургії Державного Комітету з призначення Ленінських та Державних премій СРСР, член Комітету України з призначення Державних премій в галузі науки та техніки. Протягом тривалого часу був заступником голови Придніпровського наукового центру НАН України.

Різноманітною була науково-суспільна діяльність М.І. Гасика в організації роботи науково-технічних конференцій; в науково-технічній раді з виробництва феросплавів у Міжнародній спілці металургів; був членом редколегій науково-технічних часописів «Современная электрометаллургия» (з 2019 р. — «Сучасна електрометалургія»), «Сталь», «Электрометаллургия», «Металлургическая и горнорудная промышленность», «Теория и практика металлургии», «Экология промышленности».

Протягом багатьох років М.І. Гасик співпрацював з колективами вчених «УкрНДІспецсталі», ІЕЗ ім. Є.О. Патона, ІЧМ ім. З.І. Некрасова, інституту металургії УрВ РАН, ІМет ім. А.А. Байкова РАН, професорсько-викладацькими колективами МІСІС, Хіміко-металургійним інститутом ім. Ж. Абишева республіки Казахстан (є Почесним професором цього інституту).

Відмінною рисою М.І. Гасика, безперечно, було прагнення до новаторських вдосконалень технологій, здатність до дієвих запроваджень у промисловість з вагомими економічними результатами.

Лаконічна довідка-характеристика Гасика М.І. як вченого міститься у тритомному українському енциклопедичному словнику (1986 р.).

М.І. Гасику присвоєні звання Почесного професора Металургійної академії та звання Почесного громадянина міста Пологи Запорізької області (2002 р.).

Під час відзначення (2019 р.) 120-річчя започаткування металургійної та гірничої науки України Михайла Івановича вшановували як одного з поважних вчених, здатних утримувати позиції української гірничо-металургійної науки на світовому рівні.

Протягом життя М.І. Гасика всіма було визнано його широку обізнаність, глибокі знання з різних проблем та чудові людські риси: порядність, доброзичливість.

Науковий спадок Гасика М.І. уособився в численних учнях, які реалізують його задуми безпосередньо на головних підприємствах електросталеплавильного, феросплавного, абразивного, вуглеграфітового виробництв України та за кордоном. Його наукові праці і в майбутньому будуть джерелом для розробок нових ідей заради України.

Гасик Михайло Іванович — людина, вчений — буде жити у добрій пам'яті та серцях його учнів, вчених, колег, друзів, рідних.

Проректор з наукової роботи УДУНТ,
завідувач кафедри електрометалургії ім. М.І. Гасика,
д.т.н., проф. Ю. Пройдак

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 669.786.365.2
DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.01

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОНІКЕЛЮ В УКРАЇНІ

Д.В. Шевченко[1], С.В. Приходько[1], А.А. Надточій[2], В.Ю. Шутов[3], А.М. Овчарук[2]

[1]Побузький феронікелевий комбінат.
26555, Кіровоградська обл., Голованівський р-н, смт. Побузьке, вул. Промислова, 12.
E-mail: office@pfk.com.ua
[2]Український державний університет науки і технологій.
49600, Дніпро, просп. Науки, 4. E-mail: tehnosplavy.dnepr@gmail.com
[3]Національний технічний університет «Дніпровська політехніка».
49005, Дніпро, пр. Дмитра Яворницького, 19

Узагальнено результати робіт, виконаних співробітниками Побузького феронікелевого комбінату, кафедри електрометалургії УДУНТ, НВФ «Техносплави», під керівництвом академіка НАНУ Михайла Івановича Гасика. На комбінаті впроваджено технологію низького відновлення заліза, яка дозволяє безпосередньо в електропечах отримувати високовідсотковий чорновий феронікель, що містить 30…50 % Ni і практично соті частки вуглецю та кремнію. Розглянуті термодинамічні особливості позапічної ковшової десульфурації феронікелю содою. Розроблено і впроваджено комплексну технологію, якою передбачається змішування (мікшування) чорнового феронікелю, що випускається з однієї печі зі зниженим вмістом кремнію і вуглецю (до 0,01 %) та з високим вмістом нікелю (понад 50 %), зі сплавом із другої печі з низькою концентрацією нікелю (10…17 %) і високою концентрацією кремнію та вуглецю, так необхідних для содової десульфурації у ковші. Розроблені та запропоновані до впровадження технологічні схеми збагачення електропічних шлаків за мокрою технологією та рафінувальних шлаків за сухою дозволяють утилізувати близько 1200 т нікелю на рік або витягти зі шлаків 31,6 і 94,65 % нікелю відповідно. Бібліогр. 19, табл. 4, рис. 3.

Ключові слова: комбінат, огарок, чорновий феронікель, ковшова десульфурація, рафінування, збагачення шлаків

Вступ. Побузький феронікелевий комбінат (ПФК), який зустрів у 2022 р. свій піввіковий ювілей, був введений в експлуатацію для переробки низькоякісних (до 1 % Ni) вітчизняних залізокрем'янистих нікелевих руд Капітанівського родовища (Україна, Кіровоградська обл.). Феронікель, що виробляли на комбінаті, характеризувався підвищеним вмістом домішок (Si, Cr і C) у чорновому металі. Так, вміст кремнію у феронікелі в деяких плавках перевищував вміст нікелю, досягаючи значень 6…8 % [1]. Крім цього, необхідність використовувати флюсуючі добавки призводила до підвищеної витрати електроенергії, збільшення кількості шлаку і відповідних втрат нікелю [2, 3]. Після рестарту ПФК (2001 р.) з'явилася можливість принципово змінити підхід до виробництва феронікелю, що відповідає сучасним вимогам ринку на продукцію, що містить нікель. Основа цієї концепції полягала у використанні багатої за нікелем імпортної руди та переходу на виплавку товарного феронікелю з вмістом нікелю до 25 % [4, 5]. Поставляли руду з Нової Каледонії та Індонезії. У зв'язку з тим, що Індонезія з початку 2014 р. припинила експорт руди, ПФК перейшов на гватемальську руду, яка характеризується вищим вмістом нікелю та оксиду магнію (табл. 1) порівняно з рудою Капітанівського родовища [5], на базі якого було спроектовано та працював завод до 2006 р.

За тривалий період роботи комбінату розроблено та впроваджено у виробництво багато нововведень [6–11], що забезпечили високу ефективність виробництва, найбільш значущі з яких — енергоносії для підготовки огарка у трубчастих обертових печах (ТОП) від мазуту через природний газ до пиловугільного палива (ПВП), попереднє сушіння руди (від 35…38 до 20…23 % вологи) на ПВП, грануляція товарного феронікелю, встановлення на

Таблиця 1. Хімічний склад руд різних родовищ, мас. %

Родовище	Ni	Fe	SiO_2	CaO	MgO	Cr_2O_3	Al_2O_3
Капітанівське (Україна) (1972–2001 рр.)	0,8	16	38,5	17	4,8	3,5	2,9
Нова Каледонія (2001–2006 рр.)	2,22	14,89	38,77	1,11	20,60	1,66	1,74
Індонезія (2006–2012 рр.)	2,08	12,62	42,95	1,05	21,45	1,18	1,91
Гватемала (2013–2016 рр.)	1,88	15,66	34,8	1,23	22,0	0,98	2,7

Д.В. Шевченко — https://orcid.org/0009-0006-5147-0151, С.В. Приходько — https://orcid.org/0009-0005-0013-2198,
А.А. Надточій — https://orcid.org/0000-0001-5077-0562, А.М. Овчарук — https://orcid.org/0009-0007-0218-2513

© Д.В. Шевченко, С.В. Приходько, А.А. Надточій, В.Ю. Шутов, А.М. Овчарук, 2024

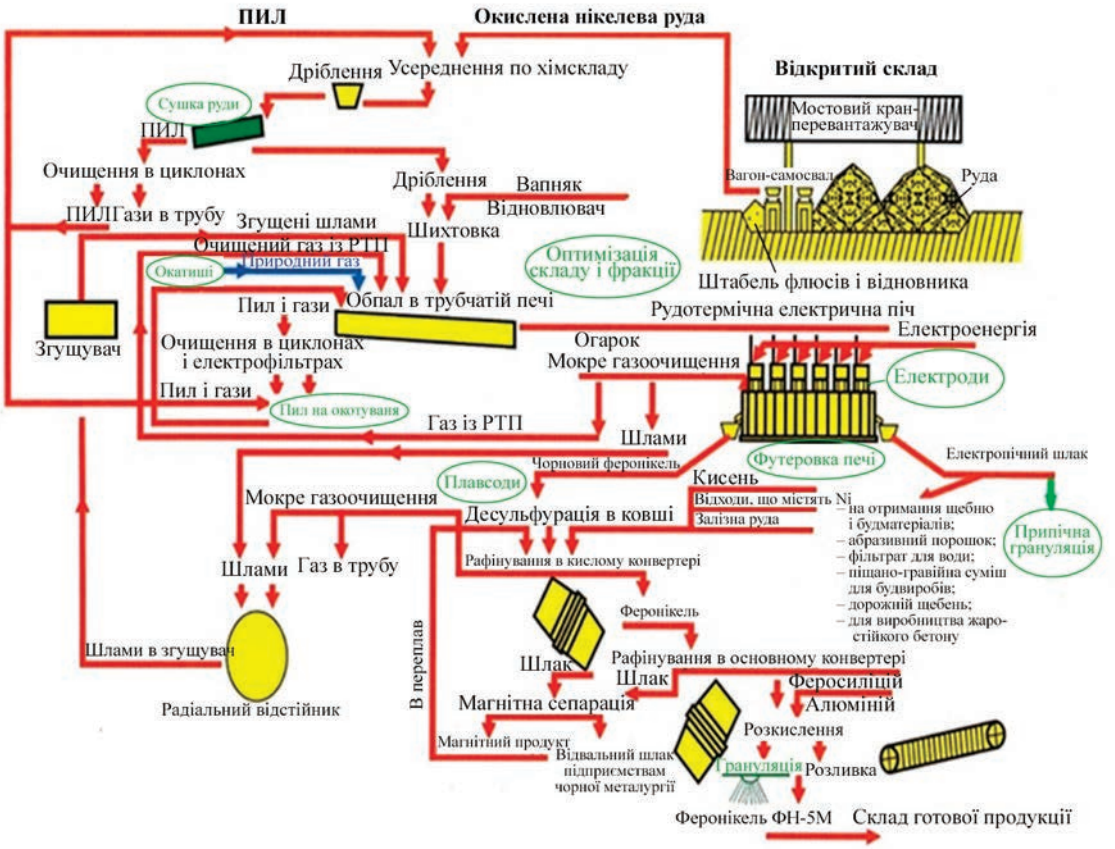


Рис. 1. Діюча технологічна схема виробництва феронікелю на ПФК [12]

комбінаті рудовідновлювальної печі (РВП1) канадської фірми «НАТСН», що дозволяє підвищити потужність печі, яка використовується, і термін служби футерування за рахунок її демпфування.

Останнім часом на комбінаті впроваджено технологію низького відновлення заліза (ТНВЗ), яка дозволяє безпосередньо в електропечах отримувати високовідсотковий чорновий феронікель, що містить 30…50 % Ni та практично соті частки вуглецю і кремнію (0,02 та 0,01 % відповідно), які впливають на десульфурацію чорнового феронікелю содою в ковші.

Технологічна схема отримання феронікелю в електропечах включає наступні етапи [12, 13] (рис. 1):

підготовку та усереднення нікельвмісної руди на відкритому складі; сушку руди, дозування шихтових матеріалів і випалювання шихти, що складається з руди, вапняку, антрациту та оборотного пилу, у трубчастих обертових печах; електроплавку чорнового феронікелю в руднотермічних печах (РТП-1 і РТП-2) з використанням гарячої шихти (огарка) з трубчастих обертових печей; рафінування суміші чорнового феронікелю з двох печей методами позапічної десульфурації розплаву у ковші кальцинованою содою або плавом соди; послідовне рафінування чорнового феронікелю від кремнію, хрому, вуглецю, сірки і фосфору в конвертерах з кислою та основною футеровкою з верхнім продуванням киснем (дуплекс-процес); розливання рафінованого феронікелю на розливних машинах конвеєрного типу або грануляцію водою; випуск та грануляцію електропічного шлаку, який утилізується в якості будівельного щебня та абразивних матеріалів.

Шихту для обпалу в барабанних печах складають з наступних компонентів: 1 т сухої руди, 352 кг вапняку, 106 кг антрацитового вугілля та 5 кг оборотного пилу. Печі мають діаметр 3 м та довжину 75 м. Зона обпалу в печі складає 9…12 м. У якості палива використовують пиловугільне паливо (ПВП) [14, 15]. Температура полум'я сягає 1200 °С, а шихта нагрівається до не більш 850 °С, щоб уникнути перегріву та утворення кільцевих осадів. Печі працюють за принципом контртоку. Тривалість перебування матеріалу в ТОП становить 1,5…2,0 год.

Процес обпалу в трубчастих обертових печах поділяється на три зони: висушування; нагріву; обпалу. В зоні висушування, починаючи від завантажувального кінця печі, сировину нагрівають до 120 °С з видаленням вільної (гігроскопічної) вологи. В зоні нагріву сировину нагрівають до 700…800 °С з частковим видаленням кристалізаційної вологи, що входить до складу мінеральних сполук. В зоні обпалу сировину нагрівають до

900…1000 °С. Під час цього процесу відбувається розкладання та часткове відновлення оксидів кольорових металів, вищих оксидів заліза до оксиду та видалення кристалізаційної вологи.

Під час обпалу температура повинна знаходитися в межах 950…1000 °С, гази, що відходять, повинні мати температуру не менше 420 °С, кількість газів, що відходять з ТОП, до 55000 м^3/год. Склад газів при цьому змінюється в межах, %: CO_2 5…15; O_2 — 2…5; CO — відсутній; N_2 — решта.

Відновлювальна електроплавка нікелевої руди на феронікель становить 65…85 % шлаку від завантаженого огарка і 10…18 % чорнового феронікелю від огарка.

На Побузькому феронікелевому комбінаті працюють дві руднотермічні (трифазні, шестиелектродні) електропечі настановною потужністю 48 МВ·А на змінному струмі. Діаметр електрода — 1200 мм, відстань між осями електродів — 3200 мм, електроди розташовані вертикально, підвішені на трьох гідравлічних циліндрах, що забезпечують хід електродів (по вертикалі) 1400 мм. Електроди безперервні самоспікливі.

Електроплавку здійснюють, використовуючи огарок з температурою 600…700 °С наступного складу, %: 0,7…0,9 Ni; 0,03…0,05 Co; 15…18 Fe; 45…36 SiO_2; 16…20 CaO; 4…6 MgO. Відновлення недогарка йде за рахунок вуглецю антрациту марки АС або антрацитового штибу марки АШ, енергетичного вугілля та карбідкремнієвого матеріалу [15].

У відновлювальному плавленні залізо та нікель переходять із оксидного розплаву в металеву фазу. Частина оксидів нікелю взаємодіє з кремнеземом силікатів типу $2(Fe, Ni)O{\cdot}SiO_2$ і утворює силікати нікелю [16, 17].

В системі Ni–O–Si кристалізується одна сполука $2NiO{\cdot}SiO_2$ — нікелевий ортосилікат, який при температурі близько 750 °С може відновлюватися вуглецем за реакцією

$$(2NiO{\cdot}SiO_2) + 2C = 2[Ni] + (SiO_2) + 2CO.$$

При 900…1100 °С вміст CO_2 в газовій фазі сягає 60…75 %. Розчинення нікелю в залізі відбувається за реакціями

$$(2FeO{\cdot}SiO_2) + C = 2[Fe] + (SiO_2) + 2CO,$$
$$[Ni] + [Fe] = [Ni]_{Fe}$$

і сприяє відновленню процесу. Фосфор і сірка легко переходять в металеву фазу — феронікель.

Особливу увагу необхідно приділяти вмісту кремнію і вуглецю, від концентрації яких залежить температура металу та розчинність у ньому останнього. Найбільший вплив на розчинність вуглецю в чорновому феронікелі має кремній. Збільшення вмісту кремнію знижує рівноважну концентрацію розчиненого в чорновому феронікелі вуглецю.

Оптимальний вміст кремнію у чорновому феронікелі 3…4 % [7]. При цьому процес позапічної десульфурації проходить повніше. Зниження вмісту кремнію погіршує показники подальшого процесу рафінування феронікелю. Вищий вміст кремнію призводить до необхідності збільшувати витрату охолоджуючих присадок при конвертуванні.

Оскільки чорновий феронікель містить велику кількість сірки, яка входить з вуглецевим відновлювачем і рудою, він піддається позапічній десульфурації в ковші содою (карбонатом натрію) [13, 17, 18]. Це дає феронікель за хімічним складом відповідний марці ФН-6, який використовується у ливарному виробництві. Процес видалення сірки може бути узагальнений реакцією

$$[S]_{Fe–Ni} + 2(Na_2CO_3) + [C] + [Si] = (Na_2SiO_3) + 3CO + (Na_2S).$$

Температурні залежності вільних енергій Гіббса можливих реакций взаємодії сірки з содою представлені нижче:

$$FeS + 3Na_2CO_3 + 2Si = 2Na_2SiO_3 + Na_2S + Fe + 3CO,\ \Delta G_T^0 = -326578 + 430\,T,\ \text{кДж/моль};\quad (1)$$

$$NiS + 3Na_2CO_3 + 2Si = 2Na_2SiO_3 + Na_2S + Ni + 3CO,\ \Delta G_T^0 = -340447 + 440\,T,\ \text{кДж/моль};\quad (2)$$

$$FeS + Na_2CO_3 + C = Fe + Na_2S + CO + CO_2,\ \Delta G_T^0 = -362121 + 330\,T,\ \text{кДж/моль};\quad (3)$$

$$NiS + Na_2CO_3 + C = Ni + Na_2S + CO + CO_2,\ \Delta G_T^0 = -348251 + 340\,T,\ \text{кДж/моль};\quad (4)$$

$$FeS + 3/2Na_2CO_3 + 1/2Si + 3/2C = 1/2Na_2SiO_3 + Na_2S + Fe + 3CO,\ \Delta G_T^0 = -317508 + 485{,}5T,\ \text{кДж/моль};\quad (5)$$

$$NiS + 3/2Na_2CO_3 + 1/2Si + 3/2C = 1/2Na_2SiO_3 + Na_2S + 2Ni + 3CO,\ \Delta G_T^0 = -305138 + 495\,T,\ \text{кДж/моль}.\quad (6)$$

Аналіз отриманих результатів показує, що термодинамічно більш ефективно впливає на десульфурацію в системі кремній порівняно з вуглецем (рис. 2). Хоча деякі фахівці-виробники відзначають, що більший вплив на процес десульфурації надає саме вуглець, що, мабуть, пов’язано з кінетичними параметрами процесу — впливом газової фази (вміст CO) на перемішування реагентів та збільшенням їхньої контактної поверхні.

Рівноважний розподіл фаз у системі $0{,}5FeS + 0{,}5NiS + 3Na_2CO_3$ провели з використанням бази даних програми «HSC Chemistry 6,0», який розроблено спеціалістами дослідницького центра фірми «Outotec».

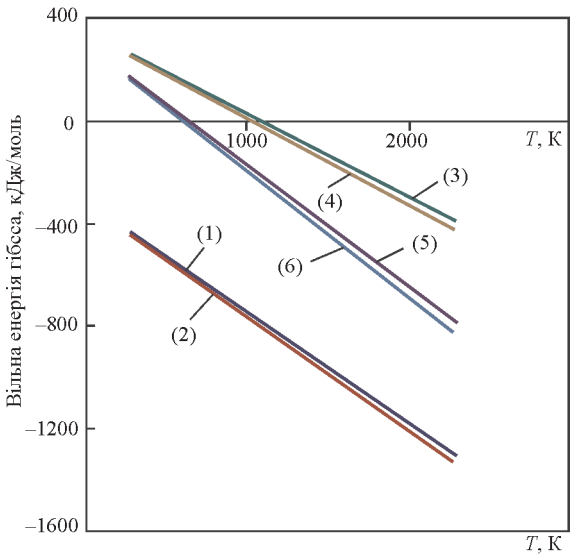


Рис. 2. Вільна енергія Гіббса для можливих реакцій (1)–(6) взаємодії сірки з содою

Процес інтенсивної десульфурації сульфіду нікелю починається при температурі 500 °С і закінчується близько 1000 °С, а сульфід заліза при 750 та 1250…1350 °С відповідно. Ступінь десульфурації нікелю содою становить 94…96 %, заліза — 60 %, а з підвищенням температури процесу вище 1350 ºС можлива його ресульфурація.

Рівноважний розподіл фаз у складній системі FeS–NiS–Na_2CO_3–C–Si дозволив визначити оптимальний температурний режим ковшової десульфурації феронікелю содою, який знаходиться у межах 1300…1350 °С.

Під час десульфурації феронікелю (0,13…...0,40 % S) у ковші содою (витрата 4…5 % від маси металу) ступінь десульфурації становить 50…60 % і мінімальний вміст сірки досягається на практиці на рівні 0,048 %. Для забезпечення високої ефективності десульфурації содою в ковші необхідно виключити можливість попадання електропічного шлаку при випуску металу, так як при взаємодії соди з діоксидом кремнію та утворенням Na_2SiO_3 призводить до значних її втрат, що вимагає після завантаження содового шлаку повторної обробки металу за цією схемою.

Хімічний склад чорнового феронікелю залежно від якості нікельвмісної сировини різних родовищ наведено в табл. 2.

З введенням в експлуатацію РТП-1 канадської фірми «HATCH» і впровадження технології низького відновлення заліза (ТНВЗ) стало можливим отримання феронікелю, що містить лише соті частки відсотка кремнію і вуглецю, що виключає можливість його позапічного рафінування содою. При цьому підвищився вміст сірки вдвічі і становив 0,2…0,5 %, а також значно зросла витрата електродної маси.

Тому комбінатом було розроблено і впроваджено комплексну технологію, якою передбачається змішування (мікшування) чорнового феронікелю, що випускається з РТП-1 зі зниженим вмістом кремнію та вуглецю (до 0,01 %) та з високим вмістом Ni (понад 50 %), зі сплавом із РТП-2 з низькою концентрацією нікелю (10…17 %) і високою кремнію та вуглецю, так необхідних для содової десульфурації в ковші.

Мікшування дозволило повернутися до проектної технології — позапічної десульфурації кальцинованою содою у ковші та доведення металу в конвертері. В даний час на Побузькому феронікелевому комбінаті на РТП-1 освоєно технологію низького відновлення заліза. При цьому вміст нікелю в чорновому феронікелі підвищився до 50 %, а вміст кремнію та вуглецю становив лише близько 0,01 %, що ускладнює проведення процесу ковшової десульфурації содою.

Содовий шлак, що утворюється в процесі позапічної десульфурації, ретельно скачується з поверхні металу в кількості 350…600 кг дерев'яними скребками в спеціально відведену для цього технологічну чашу. Після десульфурації перед заливкою в кислий конвертер вага чорнового феронікелю, що залишився в ковші, з частиною содового шлаку змінюється в межах 34,95…37,80 т складу, %: 14,1…15,5 Ni; 0,23…0,26 Co; 3,3…3,7 Si; 0,045…0,073 S; 1,4...15 Cr; 2,4…2,6 C; 0,093…0,1 P; 0,052…0,059 Cu, температура якого коливається в межах 1200…1250 °С.

Порівняльний аналіз технічних показників процесу рафінування чорнового феронікелю за трьома схемами (табл. 3) показує, що найбільш ефективною є проектна технологія, за якою обидві печі працюють на повне відновлення. Аналізуючи показники роботи РТП-1 і РТП-2 за технологією змішування розплаву на випуску з печі, слід зазначити, що РТП-2 при виробництві чорнового феронікелю працює більш ефективно, тому що за один і той же період роботи при вмісті Ni в сплаві на першій печі 45,22 % випуск його на 34 % менше, ніж на другій печі за вмістом 10,53% Ni.

Таблиця 2. Хімічний склад чорнового феронікелю, виплавленого з використанням сировини різних родовищ, мас. %

Родовище	Ni	Si	Cr	C	S	P
Україна	7,86	4,79	2,80	3,50	0,35	0,012
Нова Каледонія	16,89	1,93	1,29	2,84	0,30	0,020
Індонезія	18,51	4,02	1,53	2,55	0,26	0,0313
Гватемала (стара технологія)	13,41	3,41	2,11	2,79	0,17	0,053
Гватемала (ТНВЗ)	37,30	0,01	0,04	0,03	0,48	0,064

Таблиця 3. Технічні показники позапічної десульфурації чорнового феронікелю за різними технологічними схемами

Показник	Технологічні схеми			
	Дослідна (01.11.2020–09.02.2021)	Мікшування		Проектна
		РТП-1	РТП-2	
Чорновий феронікель, т	3341,6	1022,1	5889,25	10525
Нікель, т	1406,8	462,55	619,6	1418
Вміст Ni, %	42,1	45,22	10,53	13,48
Вміст S, т	0,283	0,36	0,089	0,298
Витрата $CaCO_3$, т	48,0	805,5		305
Витрата FeSi, т	70,0	18,56		48,15
Витрата соди, т	87,17	73,85		117,7
Витрата Al, т	13,75	–		–
Витрата вапна, т	239,0	–		Fe руда 79
Час плавки, год	2,15	1,7		0,70/0,84
Продувка O_2, хв	20,6	21,64		8,12/15,21
Витрата O_2, $нм^3$	228630	194402/286645		320058/107991
Отримано				
Товарний FeNi, т	2600	5920		9130
Нікель, т	1521	1119,6		1584
Вміст Ni, %	54,53	18,9		17,4
Вилучення Ni, %	92,4	95,9		96,6
Вміст S, %	0,059	0,043		0,068
Кратність шлаку	0,60	0,40		0,26
Нікель в шлаку, %	0,52	0,19/0,14		0,180/0,226
Видалено сірки, т	0,792	0,635		2,516

Рафінування чорнового феронікелю за дослідною технологією викликало необхідність збільшити витрату феросиліцію, додатково використовувати алюміній та вапно, при цьому час плавки зростає на 26 і 40 % порівняно з технологією змішування та проектною, значно знижується і продуктивність процесу — 52, 2 та 60 % відповідно.

Порівняння питомих витрат матеріалів на рафінування і видалення 1 кг сірки ще раз підтверджує більш високу ефективність проектної схеми (табл. 4), яка базується на десульфурації нікелевого чавуну.

Очищений частково від сірки феронікель зливають в конвертер з кислою вогнетривкою і піддають продувці киснем для видалення кремнію та хрому [19].

Готовий сплав розливають на конвейерних машинах. Маса виробу становить 40…50 кг. Шлак від основного конвертування має наступний склад, %: CaO — 15…20; SiO_2 — 5…10; FeO — 35…50; Ni — 0,05; Co — 0,005; Cr_2O_3 — 1…10.

Шлаки від кислого та основного конвертування піддають магнітній сепарації для видобутку частинок феронікелю. Питома витрата електроенергії на металургійну переробку 1-ї тонни сухої нікелевмісної руди становить 810 кВт·год/т або 78200 кВт·год на 1 т нікелю. Процеси рафінування чорнового феронікелю в кислому та основному конвертерах дозволяють отримати товарний сплав, який відповідає вимогам світових стандартів.

Виробництво феронікелю з окислених нікелевих руд базується на застосуванні сировини, вміст нікелю в якій практично не перевищує 2,5 %, тому процес характеризується великим обсягом шлаку, кратність якого становить 6…10 одиниць і є найвищою в електротермії феросплавів.

Найважливішим аспектом рециклінгу феросплавних шлаків є їх поділ на оксидну та металеву фази, вміст якої у деяких випадках перевищує 10 %.

Сьогодні у світовій практиці застосовуються різні способи поділу металевої та оксидної складових шлаків, починаючи від ручної вибірки до

Таблиця 4. Матеріальні витрати на рафінування і десульфурацію чорнового феронікелю, кг/кг сірки

Матеріал	Схеми виробництва FeNi		
	Дослідна	Мікшування	Проектна
Кальцинована сода	110	116	44
Вапняк	61	267	121
Феросиліцій	88,4	29,2	19,14
Алюміній	17,4	–	–
Вапно	301	–	–
Кисень, нм³	288	757	170

сучасної рентгенорадіометричної сепарації, хоча найбільшого поширення набули технології, засновані на гравітаційних і магнітних способах.

На підставі результатів досліджень зразків електропічних і рафінувальних шлаків виробництва феронікелю з використанням окисленої нікелевої руди родовища Гватемали методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) на установці Selmi PEM-106I визначено, що основна кількість нікелю зосереджена в корольках металевої фази різної форми у сполуках із залізом та сіркою, концентрація якого в деяких випадках досягає понад 70 %. В оксидній фазі шлаків нікель не виявлений і знаходиться, мабуть, в мікрокорольках.

Досліджувані високомагнезіальні (31,5…34,7 % MgO) кислі ($CaO + MgO/SiO_2 = 0,72…0,74$) електропечні гранульовані шлаки виробництва феронікелю, що містять до 0,31 % Ni, більш ніж на 95 % представлені фракцією 0,5…5,0 мм, а рафінувальні високоосновні ($(CaO + MgO)/SiO_2$ понад 3,0), що саморозсипаються, з концентрацією нікелю від 9,3 до 10,95 %, практично на 40 % представлені фракцією менше 0,5 мм.

На підставі досліджень особливостей властивостей вихідної сировини та її руху у робочих зонах розділових апаратів розроблено новий спосіб збагачення феросплавних шлаків як сухим гравітаційним методом сепарації, так і мокрим способом з використанням модернізованого магнітного сепаратора, адаптованого до характеристик вихідної сировини, що дозволило підвищити показники вилучення нікелю з електропічних шлаків.

Схема переробки рафінувальних шлаків (рис. 3) передбачає подачу подрібненого в кульовому млині шлаку на гравітаційний сепаратор, де відбувається його поділ на класи крупності. Матеріал фракцій крупності 0,4…1,6 та +1,6 мм подається на магнітний сепаратор, де відбувається його поділ на магнітну (металеву) і немагнітну (шлакову) фракції.

Виконані дослідження збагачуваності шлаків виробництва феронікелю за розробленою технологічною схемою дозволили отримати з них металоконцентрат, що містить 0,9…4,75 % нікелю з виходом 2…5 % вихідної сировини.

Виконаними дослідженнями щодо класифікації і збагачення рафінувальних шлаків встановлено, що фракція шлаку крупністю +1,6 мм містить 38 % нікелю при її виході 10…14 %, а у класах крупності від 0,16 до 1,6 мм із сумарним виходом 43,6 % вміст нікелю становить 21,94 %. У відвальних рафінувальних шлаках вміст нікелю не перевищує 0,5 %, що у 18,6…21,9 рази нижче, ніж у вихідному матеріалі.

Розроблені і запропоновані до впровадження технологічні схеми збагачення електропічних шлаків за мокрою технологією та рафінувальних шлаків за сухою дозволяють утилізувати близько

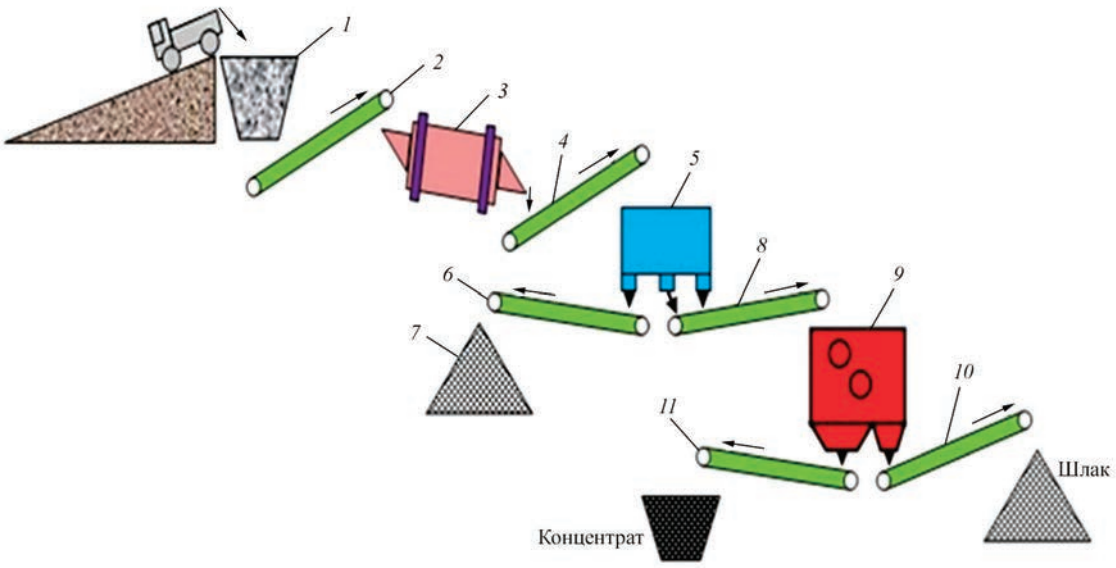


Рис. 3. Технологічна лінія переробки рафінувальних шлаків: *1* — приймальний бункер із живильником; *2*, *4*, *6*, *8*, *10*, *11* — стрічкові конвеєри; *3* — кульовий млин; *5* — сепаратор гравітаційний; *7* — складування фракції (0,16 мм); *9* — магнітний сепаратор

1200 т нікелю на рік, або витягти зі шлаків 31,6 % та 94,65 % нікелю відповідно. При світовій ціні, що склалася на кінець 2021 р., на нікель 18525 дол. сумарний економічний ефект складе 22,23 млн дол.

Таким чином, обмеженість обсягу журнальної статті не дозволяє повністю розкрити всі нововведення та розробки, виконані співробітниками кафедри електрометалургії Українського державного університету науки і технологій під керівництвом М.І. Гасика та впроваджені на комбінаті за допомогою науково-технічних працівників та його керівників, багато з яких є випускниками цієї кафедри, дозволили комбінату увійти до ТОП-5 підприємств металургійного комплексу України з валютних надходжень, а параметри електротермічного обладнання та електротехнологічні режими його роботи закладені у будівництві підприємств іноземними фірмами «SinoSteel Group Co., Ltd» (Китай) і «Solvij» (Індонезія).

Список літератури

1. Гасик М.І., Лякішев М.П. (2009) *Фізико-хімія і технологія феросплавів*. Підручник для ВНЗ. 3-є вид. перероб. і доп. Дніпропетровськ, Системні технології.
2. Соколов К.Д., Капран И.И., Лихачев В.Ф. (2000) Исследование работы футеровки руднотермических печей при выплавке ферроникеля. *Металлургическая* и *горнорудная промышленность*, **6**, 32–35.
3. Новиков Н.В., Капран И.И., Соколов К.Д. и др. (2006) Петрографические исследования взаимодействия периклазохромитовой футеровки рудовосстановительной печи с расплавом ферроникеля и печного шлака. *Металлургическая* и *горнорудная промышленность*, **2**, 27–30.
4. Новиков Н.В., Соколов К.Д., Капран И.И., Овчарук А.Н. (2005) Материальный баланс процесса производства ферроникеля. *Металлургическая* и *горнорудная промышленность*, **4**, 20–24.
5. Новиков Н.В., Соколов К.Д., Капран И.И., Овчарук А.Н. (2005) Исследование химического, минералогического и фазового состава никелевой руды для выплавки ферроникеля. *Металлургическая* и *горнорудная промышленность*, **5**, 19–22.
6. Беспалов О.Л., Соколов К.Д., Приходько С.В. и др. (2017) Современное состояние и перспективы совершенствования технологии производства ферроникеля. *Актуальные проблемы развития металлургической науки и образования*: Зб. доп., НМетАУ, Дніпро, 204–211.
7. Гасик М.І., Запорожець Б.О., Новиков М.В. та ін. (2011) *Спосіб виплавки чорнового феронікелю з оптимальним вмістом кремнію*. Україна, Пат. 62847, МПК С 22 В 23/00.
8. Гасик М.І., Запорожець Б.О., Капран І.І. та ін. (2004) Стартова секція самоспікного електрода. Україна, Пат. 2852, МПК H05B7/09 C21B11/10 C01B31/02.
9. Гасик М.І., Капран І.І., Кашкуль В.В. та ін. (2004) *Спосіб початкового спікання самоспікного електрода*. Україна, Пат. 2854, МПК C01B31/02 H05B7/09.
10. Беспалов О.Л., Приходько С.В., Данов О.В. та ін. (2016) *Відновна суміш для електротермічного виробництва феронікелю*. Україна, Пат. 109001, МПК С22 В 4/06.
11. Беспалов О.Л., Машьянов В.Г., Солоха В.К. та ін. (2018) *Установка для рафінування металу*. Україна, Пат. 120548, B22D1/00 C21C7/072 C21C1/00 C21C7/00 C22B9/05 C22B9/20.
12. Bezugliy, A.V., Nikolenko, A.V., Shevchenko, D.V. et al. (2021) Improvement of the process of conducting arc-free ferronickel melting in a six-electrode furnace. In: *Proc. of the 16th Int. Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI) 2021, 27–29 September 2021*. https://ssrn.com/abstract=3929902 or http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3929902
13. Новиков Н.В., Капран И.И., Соколов К.Д. и др. (2006) Инновационные технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными индустриальными способами. Сообщение 2. Термодинамические исследования процессов и технология ковшевой десульфурации электропечного ферроникеля карбонатом натрия. *Современная электрометаллургия*, **2**, 39–44.
14. Мельник С., Акреєв В., Приходько С. та ін. (2023) Ступінь твердофазного відновлення заліза з оксидів нікелевої руди в трубчастій обертовій печі з використанням в якості відновників вугілля енергетичних груп. *Modern Engineering and Innovative Technologies*, 1(29-01), 87–95. https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-069
15. Приходько С., Шевченко Д., Акреєв В. та ін. (2023) Плавка складних латеритних руд та вибір оптимального відновника. *Modern Eng. and Innovative Technologies*, 1(29-01), 61–70. https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-067
16. Новиков Н.В., Капран И.И., Соколов К.Д. и др. (2006) Инновационные технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными индустриальными способами. Сообщение 1. Термодинамические свойства систем и бинарных соединений на основе никеля. *Современная электрометаллургия*, 1 (82), 36–40.
17. Новиков Н.В., Капран И.И., Соколов К.Д. и др. (2006) Инновационные технологические процессы рафинирования электропечного ферроникеля прогрессивными индустриальными способами. Сообщение 3. Процессы и технология рафинирования ферроникеля в кислом и основном кислородных конвертерах. *Современная электрометаллургия*, **3**, 44–48.
18. Shevchenko, D.V., Zamkovoy, O.V., Ovcharuk, A.N. et al. (2021) Thermodynamic model of the process of desulfurization of a black ferronickel in a ladle. In: *Proc. of the 16th Int. Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI) 2021, 27–29 September 2021*. https://ssrn.com/abstract=3930143 or http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3930143
19. Овчарук А., Акреєв В., Приходько С., Мельник С. (2023) Продування ванни конвертера при рафінуванні феронікеля із застосуванням односоплових та трисоплових фурм. *Modern Engineering and Innovative Technologies*, 1(29-01), 71–86. https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-068

REFERENCES

1. Gasyk, M.I., Lyakishev, M.P. (2009) *Physics-chemistry and technology of ferroalloys:* Manual. 3rd Ed. Dnipro, Systemni Tekhnologii [in Ukrainian].
2. Sokolov, K.D., Kapran, I.I., Likhachev, V.F. (2000) Examination of lining operation of ore-thermal furnace in melting of ferronickel. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost,* **6**, 32–35 [in Russian].
3. Novikov, N.V., Kapran, I.I., Sokolov, K.D. et al. (2006) Petrographic examinations of interaction of periclase-chromium lining of ore-smelting furnace with melt of ferronickel and furnace slag. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost,* **2**, 27–30 in Russian].
4. Novikov, N.V., Sokolov, K.D., Kapran, I.I., Ovcharuk, A.N. (2005) Material balance of process of ferronickel production.

Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost, **4**, 20–24 [in Russian].
5. Novikov, N.V., Sokolov, K.D., Kapran, I.I., Ovcharuk, A.N. (2005) Examination of chemical, mineralogical and phase composition of nickel ore for ferronickel melting. *Metallurgicheskaya i Gornorudnaya Promyshlennost,* **5**, 19–22 [in Russian].
6. Bespalov, O.L., Sokolov, K.D., Prikhodko, S.V. et al. (2017) State-of-the-art and prospects of improvement of ferronickel production technology. In: *Current problems of development of metallurgical science and education,* 204–211 [in Russian].
7. Gasyk, M.I., Zaporozhets, B.O., Novykov, M.V. et al. (2011) *Method of melting of roughing ferronickel with optimal silicon content.* Pat. 62847, Ukraine, Int. Cl. C 22 B 23/00 [in Ukrainian].
8. Gasyk, M.I., Zaporozhets, B.O., Kapran, I.I. et al. (2004) *Start section of self-sintering electrode.* Pat. 2852, Int. Cl. H05B7/09 C21B11/10 C01B31/02 [in Ukrainian].
9. Gasyk, M.I., Kapran, I.I., Kashkul, V.V. et al. (2004) *Method of initial sintering of self-sintering electrode.* Pat. 2854, Ukraine. Int. Cl. C01B31/02 H05B7/09 [in Ukrainian].
10. Bespalov, O.L., Prykhodko, S.V., Danov, O.V. et al. (2016) *Reducing mixture for electrothermal ferronickel production.* Pat. 109001, Ukraine. Int. Cl. C22 B 4/06 [in Ukrainian].
11. Bespalov, O.L., Mashiyanov, V.G., Solokha, V.K. et al. (2018) *Unit for metal refining.* Pat. 120548, Ukraine. Int. Cl. B22D1/00 C21C7/072 C21C1/00 C21C7/00 C22B9/05 C22B9/20 [in Ukrainian].
12. Bezugliy, A.V., Nikolenko, A.V., Shevchenko, D.V. et al. (2021) Improvement of the process of conducting arc-free ferronickel melting in a six-electrode furnace. In: *Proc. of the 16th Int. Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI) 2021, 27–29 September 2021*. https://ssrn.com/abstract=3929902 or http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3929902
13. Novikov, N.V., Kapran, I.I., Sokolov, K.D. et al. (2006) Innovative technological processes of electric furnace refining by progressive industrial methods. Information 2. Thermodynamic investigations of processes and technology of ladle desulfuration of electric furnace ferronickel by sodium carbonate. *Advances in Electrometallurgy,* **2**, 36-39.
14. Melnik, S., Akreev, V., Prykhodko, S. et al. (2023) Degree of solid-phase reducing of iron from nickel ore oxides in tubular rotary furnace using thermal grade-coal as reducing agents. *Modern Engineering and Innovative Technologies,*1(29-01), 87–95. DOI: https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-069
15. Prykhodko, S., Shevchenko, D., Akreev, V. et al. (2023) Melting of complex laterite ores and selection of optimal reducing agents. *Modern Eng. and Innovative Technologies*, 1(29-01), 61–70. DOI: https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-067
16. Novikov, N.V., Kapran, I.I., Sokolov, K.D. et al. (2006) Innovation technological processes of electric furnace ferronickel refining by progressive industrial nethods. Pt 1. Thermodynamic properties of nickel-base systems and binary compounds. *Advances in Electrometallurgy,* **1**, 36–40.
17. Novikov, N.V., Kapran, I.I., Sokolov, K.D. et al. (2006) Innovative technological processes of electric furnace ferronickel refining by progressive industrial methods. Pt 3. Processes and technology for refining ferronickel in acid and basic oxygen converters. *Advances in Electrometallurgy,* **3**, 41-44.
18. Shevchenko, D.V., Zamkovoy, O.V., Ovcharuk, A.N. et al. (2021) Thermodynamic model of the process of desulfurization of a black ferronickel in a ladle. In: *Proc. of the 16th Int. Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI) 2021, 27–29 September 2021*. https://ssrn.com/abstract=3930143 or DOI: http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3930143
19. Ovcharuk, A., Akreev, V., Prykhodko, S., Melnyk, S. (2023) Blowing of converter bath in ferronickel refining using one-nozzle and three- nozzle tuyeres. *Modern Eng. and Innovative Technologies*, 1(29-01), 71–86. DOI: https://doi.org/10.30890/2567-5273.2023-29-01-068.

DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGY OF FERRONICKEL PRODUCTION IN UKRAINE

D. Shevchenko[1], S. Prikhodko[1], A. Nadtochii[2], V. Shutov[3], A. Ovcharuk[2]
[1]Pobuzky Ferronickel Plant. 12 Promyslova Str., Pobuzke village, Golovanivsky district, Kirovohrad region, 26555, Ukraine. E-mail: office@pfk.com.ua
[2]Ukrainian State University of Science and Technology. 4 Nauky Prosp., 49600, Dnipro, Ukraine. E-mail: tehnosplavy.dnepr@gmail.com
[3]National Technical University «Dnipro Polytechnic». 19 Dmytro Yavornytskyi Prosp., 49005, Dnipro, Ukraine

The paper summarizes the results of numerous works performed by the employees of the Pobuzky Ferronickel Plant, the Department of Electrometallurgy of the USU of Science and Technology (Dnipro), RPC «Technosplavy» under the leadership of Mykhailo Hasyk, academician of NASU. A technology of low iron recovery has been implemented at the plant, which allows producing high-percentage black ferronickel, containing 30…50 % Ni, and almost hundredth fractions of carbon and silicon, directly in electric furnaces. The thermodynamic features of off-kiln ladle desulfurization of ferronickel with soda are considered. A complex technology has been developed and implemented, which involves mixing crude ferronickel produced in one furnace with a reduced silicon and carbon content (up to 0.01 %) and a high nickel content (over 50 %) with an alloy from another furnace with a low nickel concentration (10…17 %) and a high concentration of silicon and carbon, which are so necessary for desulfurization with soda in a ladle. The developed and proposed technological schemes for the enrichment of electric furnace slags using the «wet» technology and refining slags using the «dry» technology make it possible to recycle about 1,200 tons of nickel per year, or to extract 31.6 % and 94.65 % of nickel from the slags, respectively. 19 Ref., 4 Tabl., 3 Fig.

Keywords: Pobuzki Ferronickel Plant, cinder, black ferronickel, ladle desulfurization, refining, slag enrichment

Отримано 07.04.2024
Отримано у переглянутому вигляді 21.04.2024
Прийнято 03.06.2024

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 669.187.25:669.01
DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.02

ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ СТАЛІ ДЛЯ ЗАЛІЗНИЧНИХ КОЛІС РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ*

Ю.С. Пройдак

Український державний університет науки і технологій.
49010, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2. E-mail: projdak@nmetau.edu.ua

Показано, що проблема підвищення якості суцільнокатаних коліс була вирішена комплексно шляхом удосконалення діючих технологій виплавки і розливки сталі та наукового пошуку більш придатних режимів пресопрокатки заготовок, протифлокенної обробки та оптимізації параметрів термічної обробки (нагрів під гартування, прискорене охолодження та низькотемпературний відпуск). Однак цілком очевидно, що якість кінцевої продукції в цій складній технологічній схемі виробництва коліс багато в чому визначається первісно властивостями сталі, впливом низки металургійних факторів на стадії виплавки металу в печі, позапічної обробки та розливки. Бібліогр. 16, табл. 2, рис. 2.

Ключові слова: залізничні колеса, підвищення якості, колісна сталь, удосконалення технології виробництва, фізико-механічні властивості

Вступ. Повсякчас зростаюча швидкість пасажирського транспорту та навантаження на вісь колісної пари товарних потягів, високі вимоги до безпеки рухомих складів, надійності та стійкості коліс під час транспортування спеціальних видів вантажів (вихідне і відпрацьоване атомне енергетичне паливо, хімічні речовини, об'єкти оборонного значення та ін.) диктують необхідність підвищення комплексу фізико-механічних властивостей колісної сталі та експлуатаційних характеристик суцільнокатаних коліс.

Для виготовлення суцільнокатаних залізничних коліс застосовують в основному вуглецеву сталь. В Україні колісна сталь виробляється у відповідності до ДСТУ ГОСТ–2016, в якому також містяться вимоги технічних умов Міжнародного Союзу залізниць (UIC) і Міжнародної організації зі стандартизації (ISO). У відповідності до цих вимог використовують сталь з різним вмістом вуглецю. Вуглець — найбільш важливий та доступний елемент у сталі. Збільшення його вмісту в металі підвищує міцнісні властивості, але знижує пластичні, а також погіршує стійкість проти утворення теплових пошкоджень.

Встановлено, що колісна сталь, яка виплавляється сьогодні, є найбільш оптимальною за своїм складом як з точки зору економічної та забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик, так і за умовами роботи пари колесо–рейка. У зв'язку з цим питання подальшого підвищення якості колісної сталі слід вирішувати з урахуванням принципово нових напрямів удосконалення діючих технологій виплавки, позапічної обробки та розливки сталі.

Ю.С. Пройдак — https://orcid.org/0000-0001-7380-055X

© Ю.С. Пройдак, 2024

*Робота виконана під науковим керівництвом академіка НАН України М.І. Гасика

Удосконалення технології виплавки колісної сталі у мартенівських печах. Виробництво суцільнокатаних коліс для залізничного транспорту в Україні було започатковано 10 квітня 1935 р. в новому колесопрокатному цеху Нижньодніпровського трубопрокатного заводу (НТЗ) [1]. На той час колісну сталь виплавляли скрап-процесом у мартенівських печах ємністю 250 т. Шихтування проводили таким чином, щоб вміст вуглецю в металі по розплавленню був 1,20…1,50 %. Виплавка сталі скрап-процесом ускладнювалася тією обставиною, що застосовуваний в шихту чушковий мартенівський передільний чавун містив 0,040…0,060 % сірки, внаслідок чого її концентрація в металі по розплавленню окремих плавок досягала 0,060 %.

У період плавлення в піч подавали максимальну кількість палива та вторинного повітря, встановленого тепловим режимом. Особлива увага приділялася спуску максимальної кількості шлаку. Швидкість вигоряння вуглецю протягом доводки плавки була не нижче 0,30 % вуглецю на годину. У плавках поточного виробництва ця швидкість перебувала зазвичай лише на рівні 0,35 % С на годину, що досягалося розосередженими присадками руди у процесі доводки.

Для розкислення колісної сталі застосовували, як правило, доменний феромарганець, силікомарганець, 25 і 45%-вий феросиліцій та силікокальцій відповідно. Марганець і кремній вводили з розрахунку отримання їх середніх вмістів у колісній сталі за діючим на той час ГОСТ 10791–64. При цьому сплави, що містять марганець, вводили в піч. Спільно з феромарганцем в піч вводили 25 або 45%-вий феросиліцій.

При досягненні вмісту вуглецю в металі 0,58…0,60 % і температури 1610…1620 °С в піч

вводили феромарганець (2,0…3,2 кг/т). Тривалість витримки металу в печі після введення феромарганцю становила 3…7 хв. Загальна тривалість розкислення у печі не перевищувала 15 хв.

При розкисленні у ковш вводили силікокальцій (1,55 кг/т у разі застосування марки СК15), а потім з бункера рівномірно присаджували 45%-вий феросиліцій (4,5…5,5 кг/т) і силікомарганець (4,5…5,5 кг/т). Тривалість випуску плавки не перевищувала 15 хв, а витримка металу в ковші на початок розливу складала щонайменше 10 хв. Для осадження та нейтралізації шлаку використовували присадку свіжообпаленого вапна, обпаленого доломіту та дрібного вапняку. Розлив колісної сталі робили сифоном на багатомісних піддонах у 12-сегментні наскрізні розширені догори виливниці з прибутковими надставками. Відношення висоти зливка до середнього діаметра в залежності від ваги зливка (3,46…4,15 т) складало 3,97…4,38. Середня швидкість розливу становила 350…360 мм/хв, загальна тривалість наповнення тіла зливка не перевищувала 6…7 хв, прибуткової надставки — 1,5…2,0 хв. Для отримання якісних зливків застосовували зольні суміші.

Постійні підвищення навантаження на вісь вантажних вагонів і швидкості потягів висували все більш високі вимоги до якості залізничних рейок, осей [2] та особливо до суцільнокатаних залізничних коліс у аспектах подальшого покращення їх експлуатаційних характеристик (забезпечення необхідного рівня ударної в'язкості, збільшення несучої здатності диску та ін.). У зв'язку з цим технологія виплавки, позапічної обробки рідкої сталі та виготовлення коліс постійно вдосконалювалась [3].

Реалізуючи концепцію реструктуризації технології виробництва колісної сталі, проводили дослідження щодо впливу напівбезперервного розливу (як найбільш прогресивного способу) на якість металу електропічної виплавки та властивості залізничних коліс [4]. Під час розливання на машині напівбезперервного розливу заготовок (завод «Дніпроспецсталь») використовували два рівчака з діаметром кристалізатора 405 мм, швидкість витягування зливка у робочому режимі становила 0,25 м/хв. Готові зливки мали гладку, без заворотів скоринки, поверхню. Для зняття внутрішніх напружень, що викликають розтріскування металу, зливки піддавали відпалу при температурі 820…840 °С протягом 5 год. Якість металу коліс діаметром 905 мм відповідала вимогам стандарту та характеризувалася відсутністю флокенів, незначною забрудненістю включеннями, переважно дрібним (до 9…10 балів) природним зерном. Пластичні властивості металу в 1,4…1,5 рази, а ударна в'язкість при –20...–40 °С в 1,4…3,2 рази вище, ніж у металі коліс поточного виробництва та розлитого по виливницях в зливки масою 4,2 т.

Як альтернативний варіант вивчали вплив параметрів відцентрового відливання колісних заготовок на якість металу залізничних коліс [5]. Виплавку сталі проводили в умовах сталеливарного цеху Нікопольського південнотрубного заводу в основних печах ДСП-5 з остаточним розкисленням металу в ковші силікокальцієм або алюмінієм, а розлив — на відцентровій машині С-2 горизонтального типу в кокіль діаметром 475 і довжиною 4260 мм, футерований піском. Засипку кокілю піском здійснювали при швидкості обертання 400 об/хв протягом 1,5 хв, а залив металу — протягом 1,0 хв при 600 об/хв з переходом на швидкість обертання 850 об/хв за 0,3 хв та витримці при цій швидкості обертання 1,7 хв. Отримані зливки (довжина 4000, зовнішній діаметр 450, внутрішній діаметр 140 мм) піддавали відпалу за наступним режимом: нагрів до температури 820 °С, витримка 3,5 год, охолодження з піччю зі швидкістю 45 °С/год. Після охолодження поверхню зливків піддавали обдирці.

На відміну від структури металу звичайних зливків, у відцентрових виливках відбувається сильне подрібнення дендритної структури, інтенсивне очищення металу, що кристалізується, виливок від неметалевих включень. Пресопрокатка порожнистих заготовок пройшла без порушень прийнятої в цеху технології, що забезпечило отримання задовільного рівня механічних властивостей та структури металу. Цікаві результати були отримані при дослідженні якості осей із кованих заготовок [6]. При цьому завдання покращення фізико-механічних характеристик колісної сталі зумовило вибір таких металургійних способів впливу на структуру металу, при яких підвищення в'язкості (пластичності) супроводжувалося мінімальним зниженням характеристик міцності.

Термодинамічний аналіз і експериментальні дослідження процесів модифікування структури та управління формуванням вторинних фаз. Для вивчення фізичної природи зазначеного взаємозв'язку і вибору на цій основі раціональних металургійних заходів (виплавка та розлив сталі, мікролегування) проаналізовано основні напрями підвищення міцності колісної сталі [7], яке може бути реалізовано шляхом твердорозчинного, дислокаційного, дисперсійного або зернограничного зміцнення.

Ступінь розвитку того чи іншого механізму зміцнення залежить від фізичної природи застосовуваних металургійних заходів, а сума вкладу кожного механізму зміцнення визначає, у загальному випадку, границю плинності зміцненої ферито-перлітної сталі.

На підставі проведеного аналізу теоретичних передумов, літературних, експериментальних да-

них і результатів власних досліджень можна зробити висновок, що подальше комплексне підвищення механічних характеристик вуглецевої ферито-перлітної сталі за рахунок легування, структуроутворення, пресопрокатки та термообробки досягається в результаті зміни структури сталі: типу, кількості та розміру фаз; щільності, характеру та розподілу дефектів кристалічної будови; дисперсності структурних складових; розміру зерна і т.д.

Дослідженням термодинамічних процесів взаємодії азоту з нітридоутворювальними елементами присвячені роботи [8, 9]. Використання сучасних даних про значення параметрів взаємодії дозволило визначити, що розчинність азоту в колісній сталі становить 0,0364 %. З використанням теорії квазірегулярних розчинів розрахована температура утворення нітридів алюмінію в колісній сталі, що дорівнює 1377 °С.

Плавки проводили в мартенівських печах з випуском металу в дослідний та порівняльний ковші [10]. Як азотовмісні матеріали використовували стандартні азотовані електротермічний марганець (89,4 % Mn; 7,3 % N_2; 0,14 % C; 1,2 % Si; 0,06 % P) марки МрН-6Б (ТУ 14-5- 59–80) та феровanадій (40,4 % V; 3,0 % N_2; 3,8 % Mn) марки ВдН2Мн-6 (ТУ 14-5-122–80), а нітридоутворювальними елементами слугували вторинний алюміній, ванадій (ФМнВн-1), РЗМ, що вводяться лігатурою СЦМіш-1, яка містить 34 % РЗМ; 42,5 % Si; 4,7 % Al (ТУ 14-5-136–81) та феротитан (ГОСТ 4761–80). У всіх випадках азотовмісні сплави вводили в ківш при випуску плавки в один прийом після присадки нітридоутворювальних матеріалів. Результати визначення вмісту азоту показали, що його залишкові концентрації у дослідному металі у 2…3 рази вищі, ніж у порівняльному, а засвоєння в середньому складало 38,5 %. Зміст РЗМ коливався в межах 0,0127…0,0145 %, алюмінію — 0,009…0,010 %; ванадію — 0,09…0,13 %. Оцінку величини природного зерна проводили за ГОСТ 5939–82. Встановлено, що у порівняльному металі величина природного зерна складає від 4,0 до 6,0 балів, з нітридами РЗМ — 7…8 балів, а з нітридами алюмінію та ванадію — 8…9 балів. Формування аустенітного зерна у процесі нагріву спостерігали за допомогою високотемпературного мікроскопа. У сталях з нітридоутворювальними елементами при переході через критичну точку A_{c3} у структурі є відповідні нітриди, що приводить до утворення дрібнішого зерна аустеніту, ніж у сталі, яка не містить спеціальних нітридних фаз. Неметалеві включення, вивчені на рентгеноспектральному мікроаналізаторі, крім нітридів Al, V, Ti та РЗМ, представлені включеннями ідентичних типів: сульфідами MnS, оксидами та Al_2O_3 більш складного складу ($MnO–SiO_2–CaO–Al_2O_3$), причому їх величина не перевищувала бали. Аналіз даних механічних властивостей коліс показав, що найвищі значення міцності (1000…1040 МПа) у поєднанні із значним запасом пластичних властивостей (δ = 10,0…16,5 %; ψ = 15,5…35,0 %) та стабільними значеннями ударної в'язкості (в середньому 39 Дж/см^2) мав метал з нітридами ванадію. Використання алюмінію як розкиснювача та нітридоутворювального елемента дозволило отримати найвищі значення ударної в'язкості (до 63 Дж/см^2). Експлуатаційні випробування проводили під вагонами вантажопідйомністю 66 т при навантаженні на вісь 22 т на ділянці довжиною 185 км, яка мала 160 кривих радіусом від 350 до 500 м, середня дільнична швидкість руху потяга складала 69 км/год при вазі потяга 8000 т. Вони підтвердили високу ефективність нітридного зміцнення. У зв'язку з цим були розроблені ТУ 14-15-281–92 «Колеса підвищеної міцності зі сталі з карбонітридним зміцненням».

Як модифікуючі добавки до сталі, нарівні з традиційно використовуваними, застосовують селен і телур. Поряд з регламентацією морфології та властивостей сірковмісної фази, модифікуванням сталі халькогенідами можна також активно впливати на структуроутворення металу [11]. Утворення включень у першому наближенні можна описати такими реакціями:

$$x[\mathrm{Mn}]+(1+x)\mathrm{Fe}+y[\mathrm{S}]+$$
$$+(1-y)[\mathrm{Se}]=\mathrm{Mn}_x\mathrm{Fe}_{1-y}\mathrm{S}_y\mathrm{Se}_{1-y};$$

$$x[\mathrm{Mn}]+(1-x^1)\mathrm{Fe}+y^1[\mathrm{S}]+(1-y^1)[\mathrm{Te}]=$$
$$=\mathrm{Mn}_{x^1}\mathrm{Fe}_{1-y^1}\mathrm{S}_{y^1}\mathrm{Te}_{1-y^1}.$$

Модифікуючий вплив Se і Te на морфологію сірковмісних включень обумовлено виключенням можливості утворення в металі включень II типу та зміною деформованості сірковмісної фази. В результаті металографічного аналізу морфології сірковмісних включень у колісній сталі отримано залежність зміни деформованості цих включень λ (відношення довжини включень до ширини) від співвідношення в металі вмісту селену або телуру до сірки — n_{Se} та n_{Te} (рис. 1). З наведених даних виходить, що найбільш сприятлива форма включень забезпечується за n_{Se} = 0,4…0,8 або n_{Te} = 0,05…0,15. Подрібнювальний ефект модифікаторів у більшості випадків проявляється через підвищення переохолодження сталі при її кристалізації. Особливості структуроутворення металу, модифікованого селеном і телуром, досліджували методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) при швидкості охолодження (від 1600 °С) 40 °С/хв. При охолодженні як порівняльного, так і дослідного металу утворюються три екзотермічні

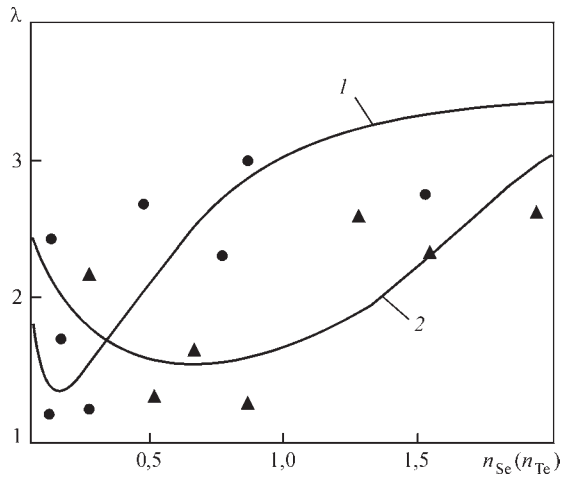


Рис. 1. Зміна деформованості сірковмісних включень в залежності від співвідношення в металі вмісту селену (n_{Se}) або телуру (n_{Te}) до сірки

екстремуми, що фіксують початок випадання первинних кристалів (ж → δ), перитектичне перетворення (δ + ж → γ + ж) та евтектоїдний розпад (γ → α + Fe_3C). При цьому вплив Se і Te переважно проявляється у підвищенні величини переохолодження (Δt, °C) при фазових перетвореннях (табл. 1).

У результаті підвищення переохолодження при фазових перетвореннях модифікування колісної сталі Se і Te обумовило суттєве подрібнення структури колісного металу. Вплив цих модифікаторів на структуру колісної сталі проявляється в певному оптимальному інтервалі концентрацій цих елементів, який дорівнює 0,008…0,024 % Se і 0,005…0,030 % Te.

Промислове освоєння технології модифікування колісної сталі селеном і телуром проводили в умовах Нижньодніпровського трубопрокатного заводу у 250-тонних печах за описаною раніше технологією. Модифікатори присаджували у вигляді фероселену (Fe + 30 % Se) та феротелуру (Fe + 30 % Te). Дослідження макро-, мікро- і тонкої структури порівняльного та дослідного металу показали, що Se і Te активно впливають на зазначені параметри колісної сталі. Метал, модифікований Se і Te, мав більш щільну макроструктуру та рівномірний розподіл лікватів. Розміри зерна серійного металу відповідали 6…7 балам, модифікованого селеном — 7…8 балам, телуром — 8…9 балам.

Таблиця 1. Вплив модифікування колісної сталі халькогенідами на величину переохолодження при фазових перетвореннях

Метал	Величина переохолодження, °C		
	$\Delta t_{ж \to δ}$	$\Delta t_{δ+ж \to γ+ж}$	$\Delta t_{γ \to α+Fe_3C}$
Вихідний	6…8	43…45	80…82
Модифікований Se	10…12	80…85	85…86
Модифікований Te	14…18	100…103	80…90

Особливий інтерес представляє вплив селену і телуру на товщину цементитних пластинок Δt_c у перліті, яка багато в чому визначає холодноламкість перлітної сталі. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, величина Δt_c зменшилася з 80…90 до 40…60 мкм, тобто значення Δt_c у дослідному металі було в 2 рази нижче, ніж у серійному (рис. 2). Модифікування сприяло підвищенню ударної в'язкості сталі на 15…20 % при 20 °C та в 2…4 рази при температурах 0…– 60 °C.

Структура вихідної і модифікованої селеном (0,005 %) та телуром (0,005 %) сталі вивчали рентгенодифракційним методом. Застосування модифікування переважно впливає на мікроугруповання рідкої сталі розмірами в декілька нанометрів і такі, що включають близько тисячі атомів. Для цієї сталі приблизно на 7 % зменшуються розміри мікроугруповань і до 20 % знижується кількість атомів у цих областях. Можна припустити, що зменшення розмірів мікроугрупувань для сталі з халькогенідами, що спостерігається в порівнянні з вихідною, привело до підвищення дисперсності закристалізованого зливка.

Розробка та впровадження технології виплавки колісної сталі у потужних електропечах. Як відомо, Україна є одним з провідних експортерів суцільнокатаних коліс для вагонів і локомотивних бандажів рухомих складів до низки країн Європи, Азії та Сходу, що обумовлює необхідність постійного

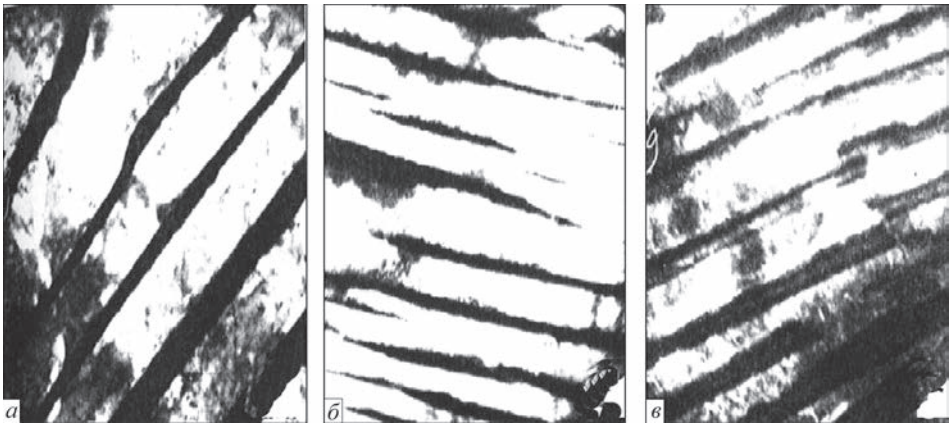


Рис. 2. Структура вихідного (*а*), модифікованого Se (*б*) і Te (*в*) колісного металу, ×27000

підвищення конкурентоздатності металопродукції, що експортується. При цьому повсякчас змінюються вимоги стандартів до якості коліс і, насамперед, до металу. Спочатку вони стосувались обов'язкового вакуумування сталі [12], а потім і до способу виплавки. У зв'язку з цим було прийнято рішення про будівництво в умовах трубопрокатного заводу електросталеплавильного цеху, але промислового досвіду виробництва колісної сталі в електропечах в Україні не було. Тому з ініціативи кафедри електрометалургії НМетАУ(завідувач — академік НАН України Гасик М.І.), Інституту чорної металургії НАНУ та Нижньодніпровського трубопрокатного заводу були проведені великомасштабні дослідження з отримання колісної сталі в дугових печах місткістю 100 т [13]. Була досліджена технологія виплавки колісної сталі (1300 т) в ДСП-100 за п'ятьма варіантами розкиснення та позапічної обробки: виплавка сталі двошлаковим процесом з розкисненням металу у ковші силікокальцієм; виплавка сталі одношлаковим процесом з розкисненням металу у ковші силікокальцієм (аналогічно існуючій технології виробництва сталі у вітчизняних мартенівських цехах); виплавка сталі одношлаковим процесом з розкисненням металу алюмінієм; виплавка сталі одношлаковим процесом з розкисненням у ковші силікокальцієм і подальшим вакуумуванням; виплавка сталі одношлаковим процесом з розкисненням металу алюмінієм і подальшим вакуумуванням.

Встановлено, що оптимальним варіантом для виробництва колісної сталі є одношлаковий процес із розкисненням металу алюмінієм та вакуумуванням.

Оскільки у проектованому цеху була установка порційного вакуумування, алюміній вводили до вакуумованого металу, що додатково підвищило службові властивості колісної сталі. При цьому визначення механічних властивостей коліс показало, що всі колеса з великим запасом задовольняли вимоги ГОСТ 10791 і UIC 812-2 і вони були встановлені під рухомий склад.

Основні висновки і рекомендації за результатами проведених робіт були включені до основних положень технології виплавки та безперервного розливу сталі в електросталеплавильному цеху Нижньодніпровського трубопрокатного заводу та затверджені Мінчерметом (1980 р.). На жаль, через низку причин цей проект не був реалізований і в 1990-х роках у мартенівському цеху цього заводу було введено в дію сучасний комплекс позапічної обробки рідкої сталі у складі: піч-ківш, машина для скачування шлаку та вакууматор камерного типу. 18 січня 2012 р. був побудований електросталеплавильний завод «Дніпросталь» для виплавки колісних і трубних заготовок з повним комплексом позапічної обробки та машини безперервного лиття заготовок великого перерізу.

Розробка і впровадження високоефективної технології виробництва колісної сталі з використанням процесів спецелектрометалургії. Розвиток нової технології поставило перед металургами завдання отримання сталей та сплавів з небаченим раніше поєднанням службових властивостей, зокрема, значної міцності при одночасно високій пластичності та в'язкості. Такі властивості має метал рафінувальних електропереплавів, при яких вдається отримати гарантовану чистоту металопродукції за вмістом неметалевих включень і газів, а також хімічну та фізичну однорідність виливок, що, зрештою, визначає пластичні та міцнісні властивості готових виробів [14].

Спочатку переплавами ЕШП і ВДП переслідувалася, насамперед, науково-методична мета з'ясування граничної можливості підвищення якості колісної сталі рафінувальними переплавами. Електрошлаковий переплав вихідної мартенівської сталі проводили на установці ОКБ-905 (дві плавки), а електродуговий — на установці ОКБ-1065 (три плавки). В обох випадках використовували стандартний флюс АНФ-6 складу, мас. %: CaF_2 — 65; Al_2O_3 — 30; CaO — 35; SiO_2 — 0,40; MnO — 0,64; Fe_2O_3 — 0,46. Вакуумно-дуговий переплав колісного металу електродугової та мартенівської виплавок проводили на установці ДСВ-6,3 Г6 у кристалізаторі діаметром 500 мм, при цьому робочий тиск у плавильному просторі не перевищував $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ ГПа. Металографічними дослідженнями встановлено, що метал ЕШП, порівнюючи з вихідним, мав значно менше неметалевих включень, дрібнодисперсних та рівномірно розташованих по перерізу зливка. Концентрація миш'яку і міді в металі вихідної мартенівської виплавки знизилася на 50 і 57 %, відповідно. Результати механічних випробувань показують, що метал ЕШП, порівнюючи із звичайним, має в 2 рази більшу ударну в'язкість як за позитивних, так і за негативних температур. В електропічному металі, що має у своєму складі сульфідів у 2 рази більше, ніж метал ЕШП, при 20 °С ця величина складає 40 Дж/см^2 у порівнянні з 52 Дж/см^2 для металу ЕШП, проте при температурі –60 °С ударна в'язкість досягає 22 Дж/ см^2 [15].

Отримані результати стали передумовою для подальшого відпрацювання раціональних технологічних параметрів рафінувальних електропереплавів, зокрема ЕШП, з метою підвищення надійності та якості залізничних коліс. Як зазначалося, зниження ступеня розвитку дендритної ліквації та подрібнення структури вуглецевої сталі пов'язані з підвищенням швидкості кристалізації, яка за інших рівних умов визначається переохолодженням розплавів. Підвищенню переохолодження при кристалізації сприяє перегрів рідкого металу вище за температуру

Таблиця 2. Залежність довговічності колісного металу ЕШП до викришування при контактній втомі від навантаження

Навантаження, Н	Довговічність, цикл, $\times 10^5$		
	порівняльний	варіант 1	варіант 2
1200	1,98	2,91	2,79
900	2,11	3,87	2,84
800	2,80	5,78	4,56
300	4,28	9,14	8,07
120	7,91	18,9	11,2

ліквідус, що має місце при переплавних процесах. У цьому аспекті й проводили дослідження з використанням ДТА. Випробування проводили на установці ВДТА-8 в атмосфері очищеного гелію.

Дослідження структури зразків після ДТА показало, що з підвищенням температури витримки металу збільшується дисперсність дендритної структури та знижується ступінь хімічної неоднорідності металу, що обумовлено не тільки спрямованим і прискореним тепловідведенням, але й значним переохолодженням розплаву, що кристалізується, внаслідок істотного перегріву. Цей фактор раніше не завжди враховувався і не використовувався повністю резерв ЕШП в аспекті управління структурними параметрами зливків, що кристалізуються.

Промислові дослідження проводили на Краматорському машинобудівному заводі. Переплав виконували на установці ЕШП-10Г, що працює за схемою заповнення нерухомого кристалізатора. З метою захисту шлакової ванни від атмосферної вологи та зниження чаду легуючих елементів у плавильний простір подавали аргон марки А (ГОСТ 10157–73) у кількості 3 м^3/год. За твердістю і міцністю дослідний метал значно перевершив порівняльний без зниження пластичних властивостей, ударна в'язкість також була вища за позитивної температури в 1,3…1,8 рази та за негативної — в 2,2…2,8 рази [16].

Випробування зразків, вирізаних на глибині 10 мм від поверхні кочення коліс на п'яти рівнях навантаження (по 1…5 зразків на рівень), показали, що дослідний метал, порівнюючи з серійним, має великий опір контактній втомі (табл. 2).

Підвищення довговічності металу ЕШП відносно порівняльного (при рівних значеннях твердості) здебільшого визначається щільністю та однорідністю структури. Дослідні колеса, що мають унікальне поєднання службових властивостей за одночасної високої пластичності та в'язкості, були встановлені під платформи спеціального призначення та пройшли експериментальні випробування.

Висновки

1. Головним підсумком цієї роботи є постановка і конкретне вирішення низки наукових та прикладних завдань, сформульованих академіком НАН України Гасіком М.І., в галузі теорії та технології сталеплавильних процесів.

2. Розроблено, досліджено, освоєно та впроваджено принципово нові технологічні схеми та процеси виплавки колісної сталі в мартенівських і дугових електропечах, в електротермічних установках спецелектрометалургії, технологічні режими позапічного рафінування та модифікування рідкої колісної сталі на установках електропіч–ківш, у вакуумній камері з продувкою аргоном та на установці порційного вакуумування, що дозволило підвищити якість вуглецевої колісної сталі та, як наслідок, конкурентоспроможність суцільнокатаних коліс на Євро-Азіатських ринках металопродукції.

3. Для успішного вирішення цієї головної багатофакторної задачі виконано комплекс досліджень, складних за своєю науковою суттю та практичним здійсненням у промисловому виробництві. Ці питання вирішувалися переважно під безпосереднім керівництвом академіка НАН України Гасика М.І.

Список літератури

1. Узлов И.Г., Гасик М.И., Есаулов А.Т. и др. (1985) К*олесная сталь*. Киев, Техніка.
2. Левченко Г.В., Ершов С.В., Демина Е.Г. и др. (2008) Влияние режимов деформации слитка на трансформацию дендритной структуры заготовок для производства железнодорожных осей. *Информационная технология в обработке давлением*: Сб. науч. трудов. Краматорск.
3. Мирошниченко Н.Г., Кузьмичев Н.В., Борисова Ж.А. (1972) Взаимосвязь характеристик стали при динамических и статических испытаниях. *Термическая обработка металлов*, **5**, 82–86.
4. Смирнов А.Н., Пилюшенко В.Л., Минаев А.А. и др. (2002) *Процессы непрерывной разливки*. Донецк, ДонНТУ.
5. Пройдак Ю.С. (1998) Применение непрерывной разливки и центробежного литья при производстве колесных заготовок. *Теория и практика металлургии*, **4**, 18–20.
6. Гасик М.И., Сольников А.С., Пересаденко О.В., Лоза В.В. (2009) Разработка и промышленное освоение сквозной технологии производства кованых черновых осей из электростали ЕА1N (35Г). *Современная электрометаллургия*, **4**, 40–48.
7. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. (1985) *Специальные стали*: Учебник для вузов. Москва, Металлургия.
8. Jang S., Zheng P., Wang P., Chen I. (2018) Mechanical properties and thermal stability of carbide dispersion strengthened CLF-1 steel. *Fusion Engineering and Design, Pt A*, **136**, 442–446.
9. Tsuchiyama Toshihiko, Tsugumi Kyoka, Ma Tianze et al. (2023) Nitrogen-enhanced temperature dependence of grain refinement strengthening in austenitic stainless steel. *Steel Research Inter*., 94(**10**), 2200428.
10. Манько В.А., Пройдак Ю.С., Гречаная С.В. и др. (1984) Влияние нитридного упрочнения стали на свойства гото-

вых колес для подвижного состава МПС. *Металлургия и коксохимия*, **85**, 24–27.
11. Медовар Б.И., Гасик М.И., Пройдак Ю.С. и др. (1991) Металлургические принципы повышения качества углеродистой и коррозионностойкой сталей модифицированием селеном и телуром: *Сб. науч. сообщений X Всесоюзной конф. по физико-химическим основам металлургических процессов*. Ч. 1, сс. 153–165.
12. Ахматов Ю.С., Лисняк А.Г., Перков О.Н. и др. (1978) Влияние вакуумирования колесной стали на ее свойства. *Термическая обработка металлов*, **7**, 41–42.
13. Гасик М.И., Узлов И.Г., Пройдак Ю.С. и др. (1985) Повышение качества электростали. *Бюллетень ЦНИИЧМ*, 983(**3**), 38–41.
14. Латаш Ю.В., Медовар Б.И. (1970) *Электрошлаковый переплав*. Москва, Металлургия.
15. Гасик М.И., Пройдак Ю.С., Горобец А.П. (1986) ЭШП — эффективная технология повышения качества колесного и подшипникового метала. *Электрошлаковая технология*. Патон Б.Е. (ред.). Киев, Наукова думка, 27–31.
16. Гасик М.И., Пройдак Ю.С. (2019) Применение электрошлакового и вакуумно-дугового переплавов для повышения качества металла цельнокатаных железнодорожных колес. *Современная электрометаллургия*, **1**, 35–46.

References

1. Uzlov, I.G., Gasik, M.I., Esaulov, A.T. et al. (1985) *Wheel steel. Kyiv, Tekhnika* [in Russian].
2. Levchenko, G.V., Ershov, S.V., Demina, E.G. et al. (2008) Influence of deformation modes of ingot on transformation of billet dendritic structure for production of railway axles: *Information technology in plastic working.* Kramatorsk [in Russian].
3. Miroshnichenko, N.G., Kuzmichev, N.V., Borisova, Zh.A. (1972) Interaction of steel characteristic during dynamic and static tests. *Termich. Obrab. Metallov,* **5**, 82–86 [in Russian].
4. Smirnov, A.N., Pilyushenko, V.L., Minaev, A.A. et al. (2002) *Processes of continuous casting.* Donetsk, DonNTU [in Russian].
5. Proidak, Yu.S. (1998) Application of continuous and centrifugal casting during production of wheel billets. *Teoriya i Praktika Metallurgii,* **4**, 18–20 [in Russian].
6. Gasik, M.I., Sal'nikov A.S., Peresadenko O.V., Loza V.V. (2009) Development and industrial application of the end-to-end production technology of forged rough axles from EAIN (35G) electric steel. *Advances in Electrometallurgy,* **4**, 244–255.
7. Goldshtejn, M.I., Grachev, S.V., Veksler, Yu.g. (1985) *Special steels:* Manual. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
8. Jang, S., Zheng, P., Wang, P., Chen, I. (2018) Mechanical properties and thermal stability of carbide dispersion strengthened CLF-1 steel. *Fusion Engineering and Design, Pt A*, **136**, 442–446.
9. Tsuchiyama Toshihiko, Tsugumi Kyoka, Ma Tianze et al. (2023) Nitrogen-enhanced temperature dependence of grain refinement strengthening in austenitic stainless steel. *Steel Research Inter*., 94(**10**), 2200428.
10. Manko, V.A., Projdak, Yu.S., Grechanaya, S.V. et al. (1984) Influence of nitride hardening of steel on properties of finished wheels for rolling stock of Ministry of railways. *Metallurgiya i Koksoknimiya,* **85**, 24–27 [in Russian].
11. Medovar, B.I., Gasik, M.I., Projdak, Yu.S. et al. (1991) Metallurgical principles of quality improvement of carbon and corrosion-resistant steels by modification with selenium and tellurium. In: *Proc. of Pap. of 10th All-Union Conf. on Physical-Chemical Fundamentals of Metallurgical Processes*. Pt 1, 153–165.
12. Akhmatov, Yu.S., Lisnyak, A.G., Perkov, O.N. et al. (1978) Influence of steel degassing on their properties. *Termich. Obrab. Metallov,* **7**, 41–42 [in Russian].
13. Gasik, M.I., Uzlov, I.G., Projdak, Yu.S. et al. (1985) Improvement of electric steel quality. *Byulleten TsIIChM,* 983(**3**), 38–41 [in Russian].
14. Latash, Yu.V., Medovar, B.I. (1970) *Electroslag remelting.* Moscow, Metallurgiya [in Russian].
15. Gasik, M.I., Projdak, Yu.S., Gorobets, A.P. (1986) ESR as an effective technology of quality improvement of wheel and bearing metal. *Elektroshlakovaya Tekhnologiya,* Ed. by B.E. Paton. Kyiv, Naukova Dumka, 27–31 [in Russian].
16. Gasik, M.I., Projdak, Yu.S. (2019) Application of electric slag and vacuum-arc remelts to improve the quality of the metal of all-rolled railway wheels. *Sovrem. Elektrometall.,* **1**, 35–46 [in Ukrainian].

TECHNOLOGIES OF MELTING STEEL FOR RAILWAY WHEELS FOR DIFFERENT FUNCTIONAL PURPOSES

Yu.S. Projdak
Ukrainian State University of Science and Technology.
2 Lazaryan Str., 49610, Dnipro, Ukraine. E-mail: projdak@nmetau.edu.ua

It is shown that the problem of improvement of the quality of solid rolled wheels was comprehensively solved by upgrading the currently available steel melting and pouring technologies and scientific search for more suitable modes of press rolling of the billets, antiflocking treatment and optimization of heat treatment parameters (heating for quenching, accelerated cooling and low-temperature tempering). It is quite obvious, however, that the quality of end products in this complex technological scheme of wheel production is largely initially determined by the steel properties, the influence of a range of metallurgical factors at the stage of metal melting in the furnace, out-of-furnace processing and pouring. 16 Ref., 2 Tabl., 2 Fig.

Keywords: railway wheels, quality improvement, wheel steel, production technology improvement, physical-mechanical properties

Отримано 27.03.2024
Отримано у переглянутому вигляді 07.04.2024
Прийнято 10.06.2024

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 669.786.365.001.2

DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.03

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОДУГОВОГО РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОПЕЧІ І АНАЛІЗ ЇЇ ФУНКЦІОНУВАННЯ У РЕАЛЬНОМУ ЧАСІ

М.М. Гасик

Аалто Університет. 00076, м. Аалто, Еспоо, Фінляндія. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

Розглянуто модель трифазної електропечі, для якої розраховано об'ємний розподіл температури та електричного поля. Показано зони печі, в яких виникають екстремальні значення щільності струму і температури. Проведено порівняння результатів моделювання із реальними даними роботи печі потужністю 12 МВА у заводських умовах та обмірковано особливості функціонування печі при різних режимах. Бібліогр. 6, рис. 7.

Ключові слова: моделювання, піч, електричний режим, розподіл температури, щільність струму

Вступ. Рудновідновлювальні електропечі у виробництві феросплавів, штейнів, плавлених вогнетривів, шлаків та інших продуктів при високих температурах використовують струм високої потужності, працюючи у дуговому, бездуговому або змішаному електричному режимах [1, 2]. Бездуговий режим є типовим для багатошлакових процесів, де реакції протікають на поверхні розділу шлак–розплав, а електрична дуга практично відсутня. Прикладом такого процесу може бути дефосфорація марганцевого шлаку для виплавки силікомарганцю, вищих марок феромарганцю і металевого марганцю [2], процеси рафінування шлаків при виробництві міді, нікелю та металів платинової групи [3].

Незважаючи на відсутність електричної дуги у робочому об'ємі і пов'язаної з цим турбулентністю руху розплавів, аналіз таких теплових і електричних режимів печей є складною задачею, оскільки існує багато невизначених параметрів, а їхній прямий експериментальний вимір часто неможливий. Таким чином, моделювання роботи печі дозволяє оцінити і передбачити локальні значення важливих змінних (температуру, щільність струму, швидкість руху потоків металу і шлаку, кінетику хімічних реакцій тощо), якщо при моделюванні було застосовано відповідні параметри. Найкращий результат можна отримати при наявності експериментального підтвердження моделі у реальному часі, але у заводських умовах кількість даних, які реєструються, є доволі обмеженою. Раніше авторами було показано, що такі моделі можна використовувати з високою ефективністю при аналізі роботи електрокальцинаторів виробництва термоантрациту [4], де неможливо отримати прямі дані безпосередньо із об'єму кальцинатора.

З метою розробки обґрунтованої і скорельованої моделі в цьому дослідженні розглядається піч потужністю 12 МВА у бездуговому режимі, її електричні і теплові параметри, виміряні у режимі реального часу, і відповідний комп'ютерний клон (digital twin) для проведення розрахунків.

М.М. Гасик — https://orcid.org/0000-0002-5782-7987

Модель печі і результати розрахунків. Модель трифазної електропечі, працюючої у режимі опору (бездуговий режим) діаметром 13 м, самозапікаючимися електродами діаметром 1100 мм і номінальною потужністю 12 МВА було побудовано за допомогою пакету COMSOL Multiphysics 5.4. Модель включає кожух печі з футеровкою, закритий колошник, об'єми розплавленого металу, шлаку і багатий коксом верхній прошарок (рис. 1). Всі матеріали мають задані рівняння тепло- і електропровідності, теплоємності, щільності тощо в залежності від температури, а для рідких фаз також додано рівняння в'язкості [5]. Тепловий режим печі у моделі впроваджено загальними диференціальними рівняннями теплопровідності і конвективного теплообміну, а електричний режим — системою рівнянь Максвела–Ампера, де вектор щільності струму **J**:

$$\mathbf{J} = \nabla\times\mathbf{H} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v}\times\mathbf{B}) + i\omega\mathbf{D} + \mathbf{J}_{ext}, \qquad (1)$$

де **H** — вектор пружності магнітного поля; **E** — вектор напруги електричного поля; **v** — швидкість руху електропровідного середовища; **B** — вектор магнітної індукції; **D** — вектор електричного зміщення; $i = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ — кругова частота поля ($f = 50$ Гц); $\mathbf{J}_{ext}$ — щільність зовнішнього струму (у даному випадку відсутня); σ — електропровідність середовища. Диференційні рівняння з урахуванням напруги електричного поля $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ мають вид:

$$\begin{gathered}-\nabla\left(\left(i\omega\sigma-\omega^2\varepsilon\varepsilon_0\right)\mathbf{A}-\sigma\mathbf{v}\left(\nabla\times\mathbf{A}\right)+\right.\\ \left.+\left(\sigma+i\omega\varepsilon\varepsilon_0\right)\nabla\phi-\left(\mathbf{J}_{ext}+i\omega\mathbf{P}\right)\right)=0;\\ \left(i\omega\sigma-\omega^2\varepsilon\varepsilon_0\right)\mathbf{A}+\nabla\left(\left(\mu\mu_0\right)^{-1}\nabla\times\mathbf{A}-\mathbf{M}\right)-\\ -\sigma\mathbf{v}\left(\nabla\times\mathbf{A}\right)+\left(\sigma+i\omega\varepsilon\varepsilon_0\right)\nabla\phi=\mathbf{J}_{ext}+i\omega\mathbf{P},\end{gathered} \qquad (2)$$

© М.М. Гасик, 2024

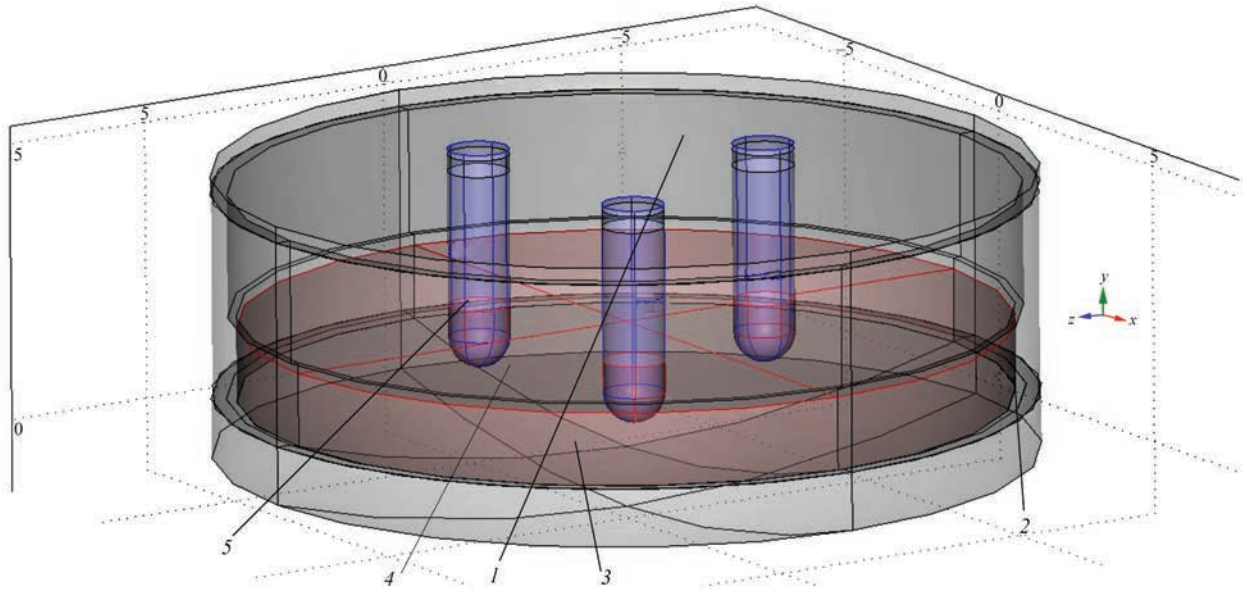


Рис. 1. Схема моделі трифазної печі (розміри координат у метрах): *1* — скліпіння; *2* — стінка; *3* — піддон; *4* — розплав; *5* — електрод

де **A** — векторний магнітний потенціал; φ — скалярний електричний потенціал; **M** – вектор магнетизації середовища; μ — відносна магнітна проникливість; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ — магнітна проникливість вакууму. Необхідно підкреслити, що в розрахунках розглядається весь об'єм печі з електродами, футеровкою и кожухом, тому в рівняннях (*1*, *2*) магнітний внесок для металевих елементів конструкції може бути вельми істотним. Ці рівняння не мають явного температурного внеску, але практично усі змінні залежать від температури. Теплова модель печі має внесок від електричної W_e і магнітної W_m енергій системи:

$$W_e = \int_\Omega \left(\int_0^T \mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} dt \right) d\Omega;$$
$$W_m = \int_\Omega \left(\int_0^T \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dt \right) d\Omega, \quad (3)$$

де Ω — об'єм печі (з електродами і футеровкою); $T = 1/f$ — період гармоніки струму (1/50 с). Часткові похідні від W_e і W_m по часу є відповідно електричними та магнітними потужностями, сума яких пов'язана з омічними (активними) і реактивними складовими теореми Пойнтінга:

$$-\int_\Omega \left(\mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) d\Omega =$$
$$= \int_\Omega \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \, d\Omega + \oint_S (E \times H) \, \mathbf{n} \, dS, \quad (4)$$

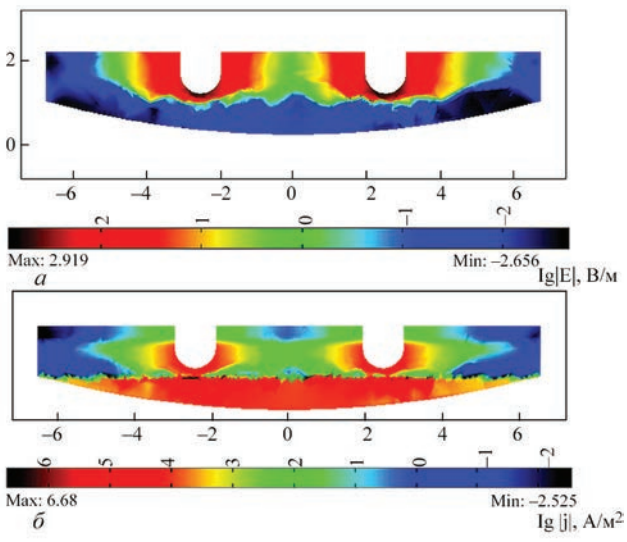


Рис. 2. Логарифми амплітуди градієнта електричного поля (*а*) і щільності струму у поперечному розрізі печі (*б*). Цифри кольорової шкали — логарифми відповідно градієнта електричного поля (В/м) і щільності струму (А/м²)

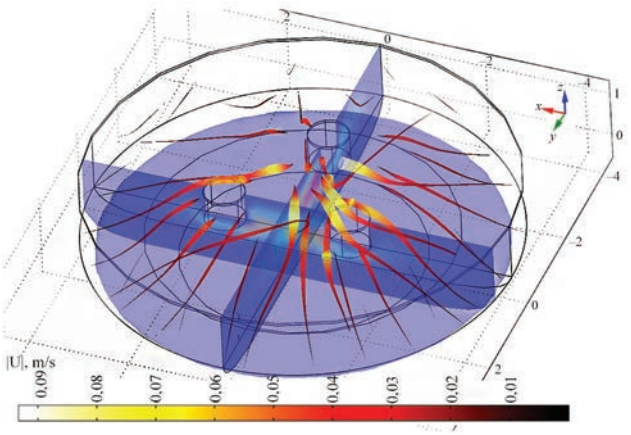


Рис. 3. Амплітуда швидкості руху розплаву у моделі трифазної печі

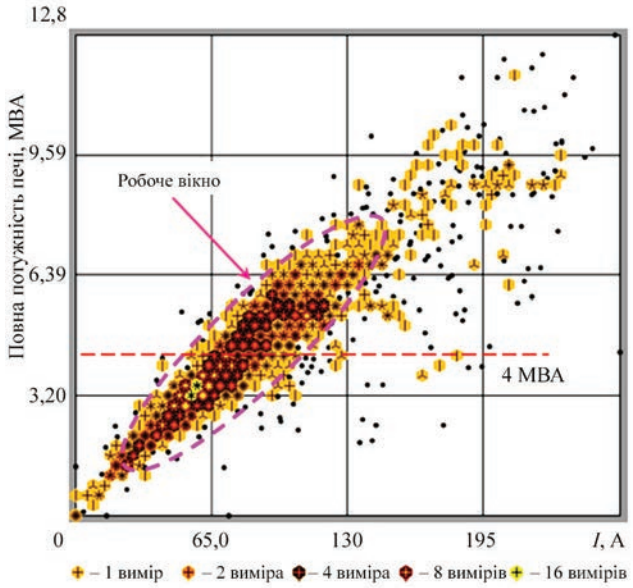


Рис. 4. Потужність як функція первинного струму трансформатора (дані з журналів роботи печі у реальному часі*)

де **n** — нормаль-вектор до поверхні *S*, обмежуючий об'єм Ω печі. Перший член у правій частині рівняння (4) є омічними втратами (Джоулево тепло), а другий — реактивними і радіаційними електромагнітними втратами. Омічні втрати додаються до рівнянь теплопередачі як генеруєма теплова потужність разом з ентальпією хімічних реакцій. Таким чином, система основних диференціальних рівнянь є нелінійною і це вимагає

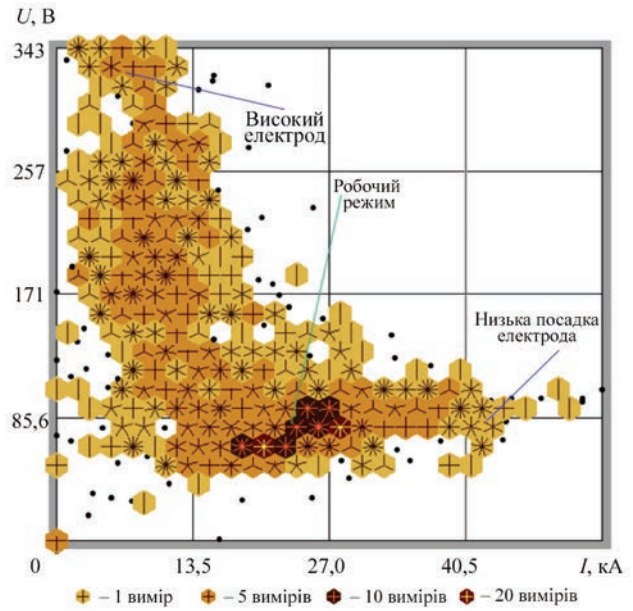


Рис. 5. Напруга між першим електродом і подиною печі та струм на першому електроді (дані з журналів роботи печі у реальному часі)

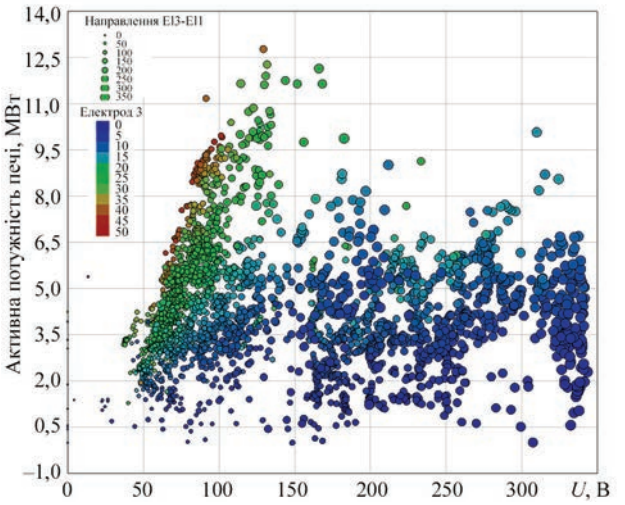


Рис. 6. Активна потужність як функція напруги між третім електродом і подиною печі (дані з журналів роботи печі у реальному часі представлені у 4D-форматі)

ітеративних рішень разом із рівняннями тепло- і масообміну [4, 5].

На електроди у моделі цього дослідження була подана гармонічна фазова напруга амплітудою 140 В і частотою 50 Гц і при цих параметрах було розраховано розподіли градієнта електричного поля |**E**| у об'ємі (рис. 2, *а*) і щільності струму

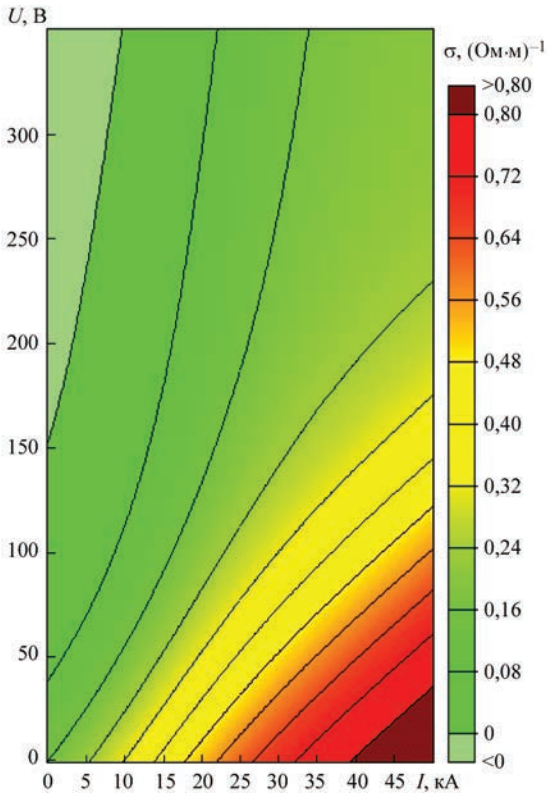


Рис. 7. Залежність ефективної електропровідності від напруги між електродами і струму електрода за результатами обчислення нейромережі [6]

*Середнє значення потужності печі у аналізованому місяці склало близько 4 МВА (червона лінія). Овал окреслює область первинного струму трансформатора і потужності печі, при яких піч працювала найбільшу кількість часу.

(рис. 2, *б*). Як показують результати (рис. 2), найбільша щільність струму спостерігається близько кінців електродів між електродами і всередині розплавленого металу (>10^6 А/м^2), тоді як поблизу футеровки печі вона знижується до 0,003 А/м^2.

Оскільки питомий електричний опір металу набагато нижче, ніж у шлаку або прошарку коксу, активна потужність і відповідно теплова потужність там також має низькі значення. Таким чином, найбільша теплова потужність має місце безпосередньо у зоні занурених у шлак електродів (на рис. 2 саме там, де присутні найбільш червоні зони для електричного поля і щільності струму одночасно).

Нерівномірний розподіл потужності і температури призводить до конвекційного руху розплавів металу і шлаку, максимум якого (до 0,1 м/с) спостерігається поблизу електродів як результат більш низької в'язкості і більших градієнтів температури у цих зонах (рис. 3).

Аналіз роботи реальної печі. Для електричної печі, яка аналогічна вищепоказаній моделі, були зібрані експериментальні дані (приблизно 4000 рядків даних температурного і електричного журналів, зібраних за один календарний місяць) у реальних заводських умовах. Піч номінальною потужністю 12 МВА експлуатується для рафінування шлаку в обмеженому діапазоні температур і тому зазвичай працює при набагато меншому електричному навантаженні порівняно з номінальною потужністю. Пунктирною лінією еліпса (рис. 4) окреслено робоче вікно електричного режиму печі (найбільша статистична кількість даних), але є і більш віддалені точки за різних причин (зависання електродів, коротке замикання, неправильний рух або поломка електрода, інші причини, технічне обслуговування тощо).

Нетрадиційний формат графіка (рис. 4) допомагає охопити загальну картину роботи печі. Наприклад, точка жовтого кольору із шістьма «пелюстками» тут позначає 96(16×6) вимірів, оскільки одна пелюстка дорівнює 16-тьом вимірам, маючим одне і теж значення. Для темно-жовтої точки одна пелюстка дорівнює одному виміру, для чорної — чотирьом вимірам і т.д. Це дозволяє показати дані високої розмірності на 2D-графіку. На рис. 5 в такому ж форматі показані дані напруги між першим електродом і подиною печі та струму на першому електроді. Ці дані вказують зокрема частоту перебування печі з високим або низьким електродом, а також область найбільшої кількості випадків нормальної роботи (наприклад при 70…120 В і 20…30 кА).

Дані роботи печі можна також представити у 4D-форматі (рис. 6), де по осі абсцис позначено напругу між третім електродом і подиною печі, по осі ординат — активну потужність, а колір кожної точки відповідає величині струму на електроді у той момент і розмір точки відповідає напрузі між першим і третім електродами.

Результати рис. 6 вказують на істотні речі у функціонуванні печі. Так, червоні точки (великий струм до 50 кА) показують ліміт потужності і напруги, що регулюються загальним електричним опором печі у конкретний момент виміру. Великі сині точки вказують на високу посадку електрода (низький струм і підвищена напруга), а малі сині точки — випадки підняття і вимкнення електродів (мала активна потужність при низьких струму і напрузі).

Електрична система живлення печі базується на трансформаторах, що перетворюють вхідну мережеву високу напругу і малий струм на первинній стороні до рівня, придатного для роботи печі [1]. При нормальній роботі всі три трансформатора мають однакові параметри, що забезпечують симетричні умови роботи печі. Якщо виникають зміщені налаштування (точки рис. 4–6, які істотно відхиляються від робочої зони), це призводить до циркулюючих незбалансованих струмів у трикутних з'єднаннях [5], які можуть бути невиявлені при стандартних вимірюваннях, що може вивести електрообладнання з ладу (за винятком випадків нормального технологічного обслуговування).

На рис. 4 і 5 видно, яким чином зміна позиції електрода впливає на напрямок ходу струму і потужність. У свою чергу, зона біля кінців електродів (рис. 2) є більш гарячою і має менший опір, тож потрібно уникати прямого занурення в розплавлений метал, оскільки це приведе до електричного обриву.

Результати показують, що навіть прості електротехнічні журнальні дані містять значну кількість інформації, яка при необхідній візуалізації може вказати на багато істотних параметрів щодо відхилень від оптимальних режимів і можливі шляхи вдосконалення роботи печі. Цікавим також є узгодження модельних величин з реальними даними, що дає можливість створити т.зв. цифровий клон (digital twin) печі та симулювати її роботу у комп'ютерних мережах. На рис. 7 наведено розраховану ефективну електропровідність залежно від напруги між електродами і струму електрода, що було згенеровано обчисленням нейромережі за прикладом роботи [6] на базі реальних даних печі, наведених вище (рис. 4–6) і запропонованої комп'ютерної моделі (рис. 1–3).

Результати рис. 7 показують, що при низький позиції електрода (високий струм, низький перепад напруги) ефективна електропровідність (вра-

ховуючи метал, шлак і прошарок коксу) найвища і вона є суттєво нелінійною стосовно електричних параметрів печі. Такими інструментами можна проводити симулювання різних ситуацій печі для визначення її оптимальної роботи.

Висновки

1. Розроблено і показано модель рудовідновлювальнової печі 12 МВА, для якої розраховано розподіли градієнта електричного поля у об'ємі, щільності струму і руху рідких металу і шлаку внаслідок перепаду температури і властивостей розплавів.

2. Паралельно з моделюванням проаналізовано журнальні дані печі у заводських умовах у режимі реального часу і представлено варіанти візуального аналізу цих даних, що допомагає розумінню роботи печі і причин відхилення електричного режиму від заданого.

3. Комбінацією моделі і реальних даних показана можливість створення цифрового клону печі, де можна проводити розрахунки параметрів і симулювати різні ситуації печі для визначення оптимальної роботи.

4. Проведений аналіз показує можливості застосування сучасних обчислювальних інструментів для контролю роботи металургійних агрегатів і їх подальшого вдосконалення.

Список літератури/References

1. Gladkykh, V.A., Gasyk, M.I., Ovcharuk, A.M., Projdak, Yu.S. (2004) *Design and equipment of electric steel making and ferroalloy shops*. Dnipropetrovsk, Systemni Tekhnologii [in Ukrainian].
2. Gasik, M.I. (1992) *Manganese*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
3. Larsen, B. (2012) Electrode models for Søderberg electrodes. In: *Proc. SAIMM «Platinum 2012», South Africa, Johannesburg*, 275–286.
4. Gasik, M.M., Gasik, M.I., Urazlina, O.Yu., Kutuzov, S.V. (2010) Modelling and optimisation of anthracite treatment in an electrocalcinator. In: *Proc. of 12th Inter. Ferroalloys Congr. INFACON, Helsinki, Finland*, **1**, 339–347.
5. Gasik, M. (2013) *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*. Elsevier/Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
6. Gasik, M.M., Gasik, M.I. (2010) Multi-variation analysis and optimisation of electrical conductivity of MnO–CaO–SiO_2 slags. In: *Proc. of 12th Inter. Ferroalloys Congr. INFACON, Helsinki, Finland*, **2**, 537–545.

SIMULATION OF ELECTRIC ARC MODE OF ELECTRIC FURNACE AND ANALYSIS OF ITS OPERATION IN REAL TIME

M.M. Gasik

Aalto University. 00076, AALTO, Espoo, Finland. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

A model of a three-phase electric furnace is considered, for which the distribution of temperature and electric field over the volume is calculated. Areas of the furnace are shown, in which extreme values of current density and temperature occur. The simulation results are compared with the real data of the 12 MVA furnace operation in factory conditions, and the features of the furnace operation in various modes are discussed. 6 Ref., 7 Fig.

Keywords: simulation, furnace, electrical mode, temperature distribution, current density

Отримано 18.02.2024
Отримано у переглянутому вигляді 25.03.2024
Прийнято 10.06.2024

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 544.14:620.21-032.41

DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.04

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГІЇ ЗВ'ЯЗКУ КРЕМНІЮ В МАРГАНЦЕВОРУДНИХ МАТЕРІАЛАХ І ШЛАКАХ

Ю.С. Пройдак, В.А. Гладких, А.В. Рубан

Український державний університет науки і технологій.
49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4. E-mail: artem_ruban@ukr.net

Проведено експериментальні дослідження з вивчення природи хімічного зв'язку в марганцевосилікатних системах на фотоелектронному спектрометрі ЕС-2402. Встановлено, що зміна енергії зв'язку остовних електронних рівнів атомів елементів підпорядковується загальним закономірностям зміни електронного устрою та хімічних характеристик у межах Періодичної системи елементів. Отримані додаткові дані з енергії хімічного зв'язку кремнію у складних сполуках $MnO–SiO_2$ та $MnO–CaO–SiO_2$. Бібліогр. 15, табл. 2, рис. 6.

Ключові слова: енергія зв'язку, кремній, марганцевосилікатні системи, координаційне число, хімічний зсув, електронегативність

Вступ. Обмежена кількість експериментальних досліджень з вивчення природи хімічного зв'язку в марганцевосилікатних системах [1–6] і полікомпонентність марганцевої мінеральної сировини визначають напрям досліджень.

Вивчення природи хімічного зв'язку кремнію в силікатних системах на основі марганцю проводили шляхом визначення енергії зв'язку остовних електронних рівнів кремнію $E_{зв}$ Si 2*p* та хімічного зсуву $\Delta E_{зв}$ Si 2*p*. Використовуючи ці параметри, як одні з основних характеристик валентного стану кремній-кисневого мотиву в сполуках, можна робити висновки щодо характеру хімічного зв'язку, який супроводжується перебудовою валентних оболонок атомів і колективізацією електронів.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили на фотоелектронному спектрометрі ЕС-2402 за методикою [7–11]. В якості об'єкту дослідження використовували модельні зразки $MnO–SiO_2$ та $MnO–CaO–SiO_2$, які готували шляхом сплавлення оксидів ЧДА в атмосфері аргону, зразки оксидного, карбонатного марганцевих концентратів Нікопольського родовища, шлаків феросилікомарганцю, металевого марганцю та малофосфористого марганцевого шлаку (МФШ) (табл. 1, 2).

Результати досліджень наведені в табл. 2.

Порівнюючи значення енергії зв'язку 2*p*-рівнів і враховуючи її зміни (рис. 1), необхідно відзначити наявність яскраво виражених піків $E_{зв}$ Si 2*p* для модельних зразків та розмитий характер їх максимумів для шлаків. Це пояснюється присутністю в структурі шлаків безперервної низки трансформацій мотивів від SiO_2 до $[Si_xO_y]^{z-}$. Енергетичні характеристики аніонів $[Si_xO_y]^{z-}$, які утворюються від базового силікат-іона $[SiO_4]^{4-}$, багато в чому визначаються довжиною зв'язку *d* (Si–O), валентним зусиллям зв'язку (*S*), які залежать від наявності катіонів модифікаторів M^{n+} з різним значенням

Таблиця 1. Хімічний склад зразків, мас. %

Зразки	MnO	Fe_2O_3/FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
Модельні									
$MnO–SiO_2$	54,20	–	45,8	–	–	–	–	–	–
$MnO–CaO–SiO_2$	38,00	–	47,5	–	14,50	–	–	–	–
Шлаки									
МФШ	53,66	–/0,3	28,6	5,4	7,60	2,8	0,80	0,20	0,012
Металевого марганцю	17,93	–/0,2	25,2	3,8	45,7	4,3	0,74	0,12	0,018
Феросилікомарганцю	21,16	–/0,2	49,8	9,7	12,90	4,9	0,52	0,16	0,011
Концентрати									
Оксидний	8,10	6,05/–	16,10	2,94	2,71	1,05	1,46	0,62	0,530
Карбонатний	37,70	3,85/–	11,90	2,00	12,10	2,22	0,31	0,22	0,48
Примітка. В оксидному — 57,15 % MnO_2 та 10,2 % В.П.П.; у карбонатному — 29,6 % В.П.П.									

Ю.С. Пройдак — https://orcid.org/0000-0001-7380-055X, В.А. Гладких — https://orcid.org/0000-0001-5368-055, А.В. Рубан — https://orcid.org/0000-0001-6553-6568

© Ю.С. Пройдак, В.А. Гладких, А.В. Рубан, 2024

Таблиця 2. Значення енергій зв'язку ($E_{зв}$) внутрішніх електронних 2*p*-рівнів кремнію

Зразки	$E_{зв}$ за піками, еВ					0:Si
	max	1	2	3	4	
Модельні						
$MnO–SiO_2$	102,6	–	–	–	–	3,0
$MnO–CaO–SiO_2$	102,4	–	–	–	–	3,0
Шлаки						
МФШ	101,6	–	–	103,8	–	4,0
Металевого марганцю	101,6	102,0	–	103,6	–	4,8
Силікомарганцю	102,9	–	102,3	103,7	–	2,7
Концентрати						
Оксидний	103,0	101,6	102,4	103,4	103,7	–
Карбонатний	103,2	101,7	102,5	103,5	103,8	–

n та їх електронегативністю (χ), координаційним числом кисню (КЧ (О)), яке в силікатах змінюється від двох до чотирьох.

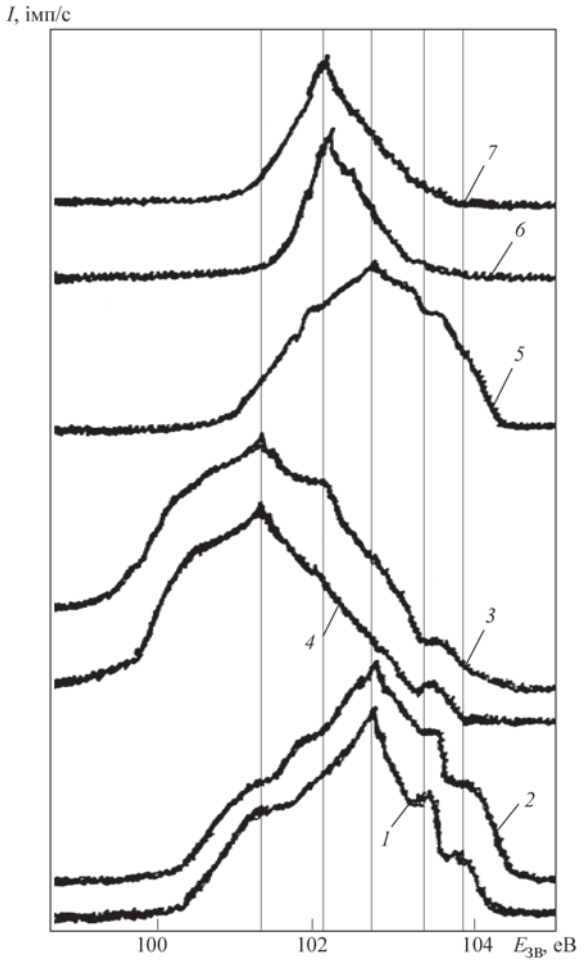


Рис. 1. РФЕ-спектри електронних 2p-рівнів кремнію в кремнійвмісних модельних синтезованих зразках, марганцевих концентратах та промислових шлаках: *1* — оксидний концентрат; *2* — карбонатний концентрат; *3* — малофосфористий шлак; *4* — шлак металевого марганцю; *5* — шлак силікомарганцю; *6* — $MnO–SiO_2$; *7* — $MnO–CaO–SiO_2$

Незалежно від характеру зв'язку, тобто чи є цей зв'язок іонним або ковалентним, існує індивідуальна рівноважна відстань $d_{інд}$ (Si–O) між атомами кремнію та кисню, яка визначається головним чином атомним відношенням Si:O, інакше кількістю Mn^{n+} та їх формальним зарядом. Атоми Mn^{n+}, які знаходяться в безпосередній близькості до атому кисню, який бере участь у зв'язках Si–O, притягує його до себе, являючись конкурентом атому кремнію, та послаблює зв'язок Si–O. Це призводить до подовження зв'язків Si–O. Чим більше кількість зв'язків M–O, які утворюються одним і тим самим атомом кисню, тим вище КЧ кисню у модифікатора M, слабше зв'язок Si–O та довше $d_{інд}$ (Si–O).

Використовуючи рівняння

$$d_{інд}\,(Si^4–O) = 0{,}1579 + 0{,}0015\ КЧ\ (O),\ нм, \quad (1)$$

знаходимо, що для кремнезему SiO_2 при КЧ (О) = = 2 середнє значення $d_{інд}$ (Si–O) = 0,1609 нм, у той час як для одинарних силікатів, які представлені у шлаках силікомарганцю родонітом $MnSiO_3$ та бустамітом $(Ca, Mn)SiO_3$ при КЧ (О) = 3 середнє значення $d_{інд}$ (Si–O) = 0,1624 нм і для ортосилікатів, які представлені у МФШ та шлаках металевого марганцю (тефроїту Mn_2SiO_4) при КЧ (О) = 4, $d_{інд}$ (Si–O) = 0,1639 нм.

Аналогічно впливають на відстань *d* (Si–O), структурний тип силікат-аніону $[Si_xO_y]^{z-}$, тобто наявність партнерських зв'язків Si–O–M, та кількість вершин елементарного тетраедра, зв'язаних із сусідніми тетраедрами. Встановлено, що зв'язки $Si–O^M$ між атомами кремнію та містковим атомом кисню O^M, який зв'язує два атоми кремнію, в середньому на 0,0025 нм довше зв'язку $Si–O^K$, між атомом кремнію та кінцевим атомом кисню O^K, який з'єднаний тільки з одним атомом кремнію та модифікатором M, у якого валентність менше, ніж у кремнію. Це характерно для зв'язків у шлаках

металевого марганцю у вигляді кремній-кисневих мотивів $[Si_2O_7]^{6-}$ у ранкініті $Ca_3[Si_2O_7]$ або у сполуці $(Ca, Mg)_3[Si_2O_7]$ при відношенні O:Si = 3,5. Таким чином, можна констатувати, що зміна енергії зв'язку внутрішніх електронних 2*p*-рівнів кремнію для різних зразків може бути пов'язана зі зміною середньої відстані зв'язків *d* (Si–O).

Теоретичний аналіз свідчить, що в більшості силікатних систем кремній має координаційне число 4. Валентне зусилля (*S*), яке отримує аніон кисню від катіону, згідно з П. Полінгом [1], визначається рівнянням:

$$S = Z/КЧ, \qquad (2)$$

де *Z* — формальний заряд катіону; КЧ — координаційне число катіону.

В октаедрі сума валентних зусиль складає 4/6 на кожний зв'язок, а в тетраедрі — 4/4, що свідчить на користь зв'язків кремнію з киснем у тетраедрах. При цьому довжина зв'язку кисень–кисень в тетраедрі (0,264 нм) більше, ніж в октаедрі (0,250 нм), в якому сили відштовхування кисень–кисень будуть вище.

Нами обчислена зміна зусилля (*S*) з ростом координаційного числа (КЧ) катіонів (X^{n+}) при різних значеннях *n* (рис. 2). Показано, що кремній з усіма атомами, які мають формальний заряд менше чотирьох в системі Si–O–X, буде мати більший зв'язок Si–O та займати переважно тетраедричну координаційну позицію.

Таким чином, основні елементи зразків, які досліджені (Mn, Ca, Mg, Al), окрім фосфору, не можуть змінити координаційне число кремнію, тому він буде займати тетраедричну позицію з формуванням тетраедричних оксианіонів $[Si_xO_y]^{z-}$ різного аранжування.

При формальному заряді елемента X більше чотирьох зв'язок X–O в системі Si–O–X буде набагато сильнішим і кремній може втратити властивість структуроутворювача, як, наприклад, з оксидом фосфору, та перейти в октаедричну позицію з підвищенням КЧ до 6 (SiP_2O_7).

Аналіз робіт [12–15] показує, що існує певна залежність між кристалографічними характеристиками кремнію та електронегативністю (χ) атомів, які входять до складу комплексів Si–O–X. Нами встановлено, що під час утворення силікатів типу $MnSi_xO_y$ з КЧ (Si) = 4 різниця електронегативностей ($\Delta\chi_{O-M} = \chi_O - \chi_M$) атому кисню ($\chi_O$) та атому металу ($\chi_M$) має бути більше різниці між киснем і кремнієм ($\chi_{O-Si} = \chi_O - \chi_{Si}$). На рис. 3 наведено встановлений нами зв'язок між електронегативністю елементів III періоду та перших десяти елементів IV періоду Періодичної системи та структурною перевагою Si до тетраедричних позицій в системі Si–O–X. Марганець, кальцій, залізо та алюміній,

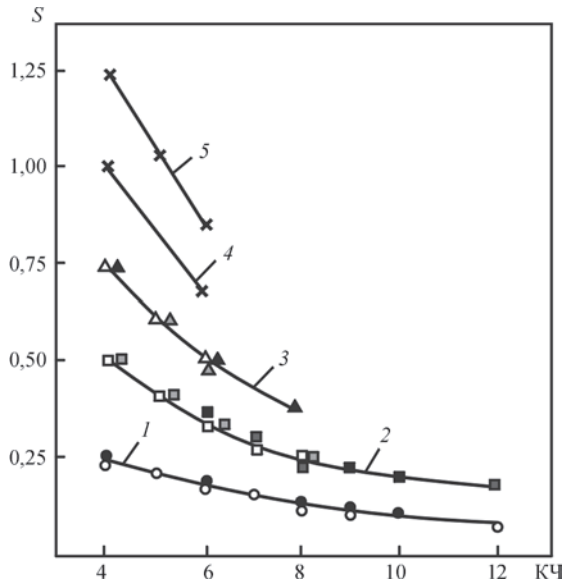


Рис. 2. Зміна валентного зусилля (*S*) катіонів у різному валентному стані з ростом КЧ по кисню: *1* — (○ — K^+, ● — Na^{2+}); *2* — (□ — Mn^{2+}, ■ — Ca^{2+}, ■ — Mg^{2+}); *3* — (Δ — Mn^{3+}, ▲— Al^{3+}, ▲ — Fe^{3+}); *4* — (× — Si^{4+}; *5* — + — P^{5+})

як основні складові марганець-вмісної сировини, стабілізують тетраедричну координацію Si.

Таким чином, встановлено, що кремній входить переважно у тетраедричні позиції та має КЧ (Si) = 4 у сполуках Si–O–X, де X — метал (Ca, Mg, Mn, Fe та ін.), в яких $\chi_X < \chi_{Si}$ (рис. 3). У сполуках Si–O–X, в яких $\chi_X > \chi_{Si}$ (X = P, F, Cl, H) кремній переважно займає октаедричні позиції з фосфором ($\chi_X = 2,12$), кремній утворює сполуку SiP_2O_7, з фтором — $[SiF_6]^{2-}$ ($\chi_F = 4,10$).

Особливе місце займають водень ($\chi_H = 2,15$) і хлор ($\chi_{Cl} = 3,0$). Ці елементи є каталізаторами для кремнію в сполуках Si–O–X, які сприяють повному або частковому переходу його в октаедричну позицію.

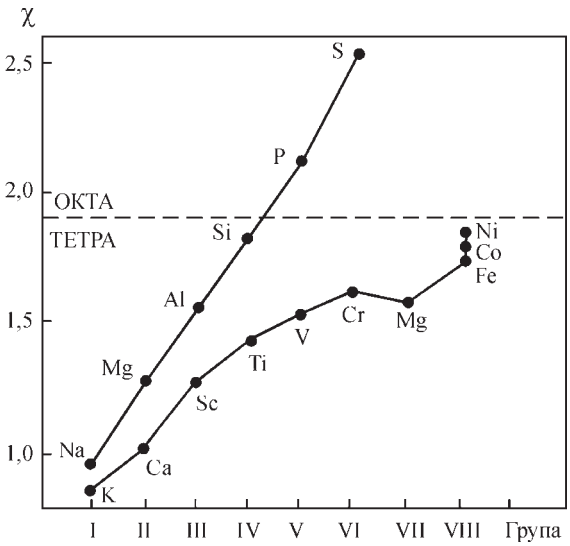


Рис. 3. Структурна перевага кремнію до тетра- і октаедричних позицій у кисневих сполуках типу Si–O–X (X — елементи III та IV періодів Періодичної системи): F = 4,10; Cl = 3,0; H = 2,15; $C_s = 0,86$

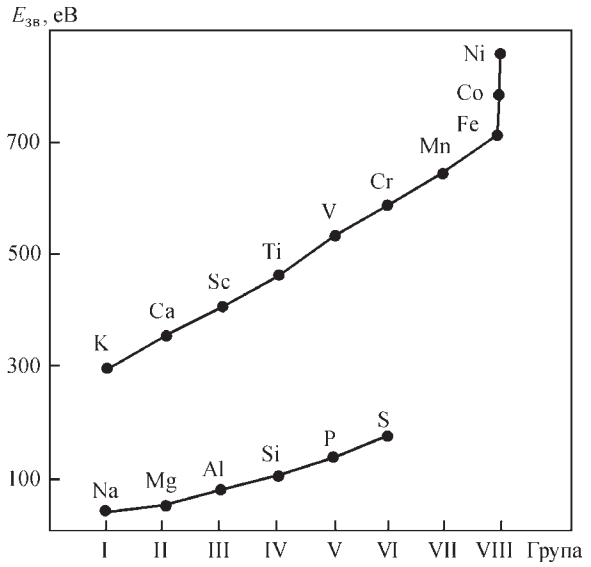


Рис. 4. Зміна енергії зв'язку ($E_{зв}$) остовних електронних рівнів елементів III та IV періодів у залежності від їх положення в Періодичній системі

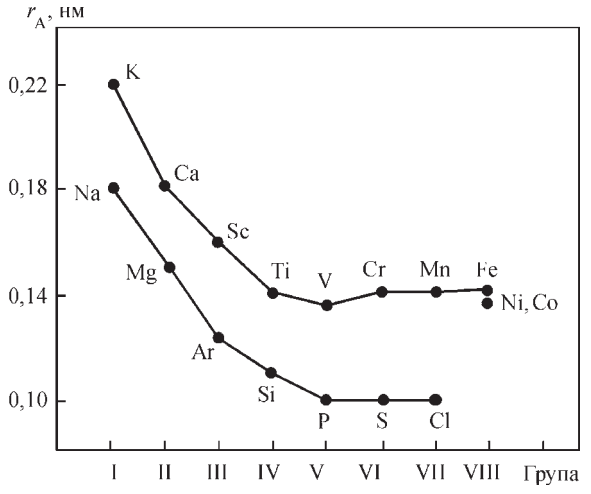


Рис. 5. Зміна радіуса атома (r_A) елементів III та IV періодів у залежності від їх положення в Періодичній системі

Встановлено, що зміна енергії зв'язку остовних електронних рівнів атомів елементів підпорядковується загальним закономірностям зміни електронного устрою та хімічних характеристик у межах Періодичної системи елементів (рис. 4). Енергія зв'язку зростає в межах кожного періоду зліва направо та згори вниз у межах однієї групи. Така сама закономірність справедлива для кисневих сполук елементів у вищій ступені окислення [10]. Для складних сполук, таких як силікати, зміна енергії атомів має більш різноманітний характер. Згідно з роботою [10] зміна енергії зв'язку остовних електронних рівнів атому при утворенні сполук, інакше хімічний зсув ($\Delta E_{зв}$), добре корелює з величиною радіусу атомів (r_A), які входять до складу сполук (рис. 5) та узгоджуються з Періодичною системою. Радіус атому зростає справа наліво в межах одного періоду та згори вниз у межах однієї групи окремо для перехідних та

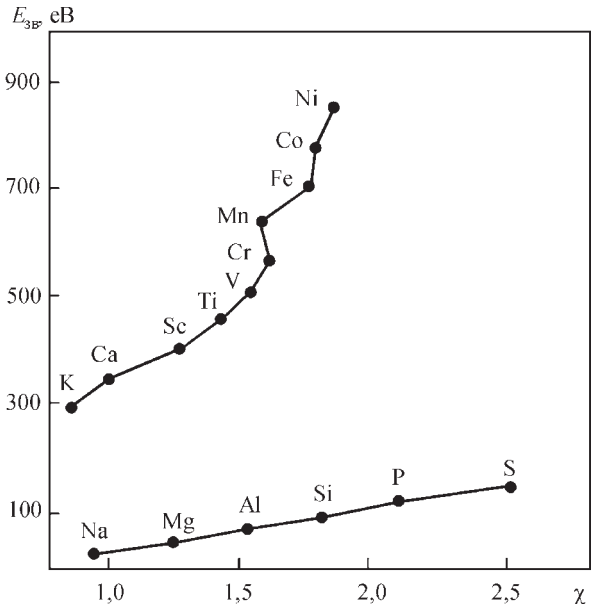


Рис. 6. Взаємозв'язок між енергією зв'язку остовного електронного рівня атома ($E_{зв}$) та його електронегативністю (χ) для елементів III та IV періодів Періодичної системи

неперехідних металів. Радіус атому впливає на різноманітність та періодичність ланцюжкових силікатів. Встановлений зв'язок геометричних розмірів, електронних властивостей та енергетичних характеристик ($E_{зв}$) атомів у межах Періодичної системи дуже добре демонструється на рис. 6. У межах кожного III та IV періодів існує чіткий зв'язок між $E_{зв}$ та електронегативністю атомів.

Зміна електронної будови атома під час виникнення хімічного зв'язку або її трансформація під впливом зовнішніх лігандів-модифікаторів, а також ідентифікація виду зв'язку за відомими аналогами оцінюється хімічним зсувом, який визначається як різниця $E_{зв}$ внутрішніх остовних електронних рівнів елементу в молекулі (М) та в атомі (А). Для кремнію

$$\Delta E_{зв}\ \mathrm{Si}\ 2p = E_{зв}\ \mathrm{Si}\ 2p\ (\mathrm{M}) - E_{зв}\ \mathrm{Si}\ 2p\ (\mathrm{A}). \qquad (3)$$

В якості стандарту прийнята $E_{зв}$Si $2p$(А) = = 99,5 еВ.

Висновки

1. Отримані додаткові дані з енергії хімічного зв'язку кремнію у складних сполуках $MnO–SiO_2$ та $MnO–CaO–SiO_2$.

2. Зміна енергії атомізації, середньої відстані зв'язку Si–O, розподіл електронної щільності визначаються характером зовнішніх лігандів, відношенням O:Si, ефективним та формальним зарядами елементарного тетраедра. Хімічний зсув остовних електронних рівнів елементу ($\Delta E_{зв}$) прямо пропорційно пов'язаний з числом валентних електронів і формальним ступенем окислення.

3. Теоретичний аналіз показав, що одиничний кремній-кисневий мотив $[SiO_4]^{4-}$ обертає послі-

довні трансформації до діортосилікатного мотиву ланцюжковим $[Si_2O_6]^{4-}$; $[Si_3O_9]^{6-}$; $[Si_5O_{15}]^{6-}$; $[Si_4O_{11}]^{6-}$; $[Si_6O_{17}]^{10-}$; шаруватим мотивам $[Si_2O_5]^{2-}$; $[Si_4O_{10}]^{4-}$; $[Si_8O_{22}]^{12-}$ та кварцу SiO_2.

4. Валентне зусилля кремнію з атомами модифікаторами (Mn, Ca, Mg) свідчить, що вони не можуть змінити координаційне число і кремній буде посідати переважно тетраедричну координаційну позицію.

5. Існує чіткий зв'язок між кристалографічними характеристиками кремнію та електронегативністю атомів, які входять до складу комплексів Si–O–Me. Зміна енергії зв'язку остовних електронних рівнів має чіткий взаємозв'язок.

Список літератури

1. Полінг Л. (1947) *Природа хімічного зв'язку*. Пер. з англ. Москва-Ленинград, Госхіміздат.
2. Айлер Р. (1982) *Хімія кремнезему*. Ч. 1, 2. Москва, Мир.
3. Уеллс А.Ф. (1987) *Структурна неорганічна хімія*. Пер. з англ. Москва, Мир.
4. Эйтель В. (1962) *Физическая химия силикатов*. Москва, Издательство иностр. лит.
5. Либау Ф. (1988) *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ. Москва, Мир.
6. Mitra S.K. (1982) On Si–O–Si configuration in silicates. *Phil. Mag. D*., 45(**5**), 529–548.
7. Гасик М.И., Гладких В.А. (1995) Природа химической связи кремния в марганцевом минеральном сырье и силикатных шлаках. *Доповіді Національної академії наук*, **9**, 60–63.
8. Лякишев Н.П., Гладких В.А., Гасик М.И. (1994) Природа химической связи фосфора в мономинеральных разностях и концентратах марганцевых руд. *Металлы*, **6**, 3–12.
9. Макаров Е.С. (1993) Электронная кристаллохимия металлов и интерметаллических соединений. *Кристаллография*, 38(**5**), 122–139.
10. Нефедов В.И. (1984) *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*: Справочник. Москва, Химия.
11. Немошкаленко В.В., Нагібін І.Г., Шпак А.П. (1989) Електронна будова подвійного фосфору. *Український фізичний журнал*, 34(**8**), 1264–1269.
12. Гасик М.І. (1992) *Марганець*. Москва, Металургія.
13. (1982) *Хімія та періодична система*. Сайа К. (ред.). Пер. з япон. Москва, Мир.
14. Курлов С.П., Лепинских Б.М., Бухтояров О.И. (1984) Расчет энергии атомизации в кремнекислородном тетраэдре $[SiO_4]^{4-}$. *Изв. Вузов. Чер. Металургія*, **5**, 1–3.
15. Лазарев А.Н., Щеголев Б.Ф., Смирнов М.Б., Долин С.П. (1988) *Квантовая химия молекулярных систем и кристаллохимия силикатов*. Ленинград, Наука.

References

1. Pauling, L. (1947) *The nature of chemical bond.* Moscow-Leningrad, Goskhimizdat [in Russian].
2. Ailer, R. (1982) *Chemistry of silica.* Pts 1, 2. Moscow, Mir [in Russian].
3. Wells, A.F. (1987) *Structural inorganic chemistry.* Moscow, Mir [in Russian].
4. Eitel, V. (1962) *Physical chemistry of silicates.* Moscow, Izdvo Inostr. Lit. [in Russian].
5. Libau, F. (1988) *Structural chemistry of silicates.* Moscow, Mir [in Russian].
6. Mitra, S.K. (1982) On Si–O–Si configuration in silicates. *Phil. Mag. D*., 45(**5**), 529–548.
7. Gasik, M.I., Gladkykh, V.A. (1995) Nature of chemical bond of silicon in manganese mineral raw materials and silicate slags. *Dopovidi NANU,* **9**, 60–63 [in Russian].
8. Lyakishev, N.P., Gladkykh, V.A., Gasik, M.I. (1994) Nature of chemical bond of phosphorus in monomineral differencies and concentrates of manganese ores. *Metals,* **6**, 3–12 [in Russian].
9. Makarov, E.S. (1993) Electron crystal chemistry of metals and intermetallic compounds. *Kristallografiya,* 38(**5**), 122–139 [in Russian].
10. Nefedov, V.I. (1984) *X-ray electron spectroscopy of chemical compounds:* Refer. Book. Moscow, Khimiya [in Russian].
11. Nemoshkalenko, V.V., Nagibin, I.G., Shpak, A.P. (1989) Electron structure of double phosphorus. *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal,* 34(**8**), 1264–1269 [in Ukrainian].
12. Gasik, M.I. (1992) *Manganese.* Moscow, Metallurgiya [in Russian].
13. (1982) *Chemistry and periodic systems.* Ed. by K. Saya. Moscow, Mir [in Russian].
14. Kurlov, S.P., Lepinskykh, B.M., Bukhtoyarov, O.I. (1984) Calculation of atomization energy in silicon-oxygen tetrahedron $[SiO_4]^{4-}$. *Izv. Vuzov, Chyorn. Metallurgiya,* **5**, 1–3 [in Russian].
15. Lazarev, A.N., Shchegolev, B.F., Smirnov, M.B., Dolin, S.P. (1988) *Quantum chemistry of molecular systems and crystal chemistry of silicates.* Leningrad, Nauka [in Russian].

EXPERIMENTAL STUDIES OF SILICON BOND ENERGY IN MANGANESE ORE MATERIALS AND SLAGS

Yu.S. Projdak, V.A. Gladkykh, A.V. Ruban
Ukrainian State University of Science and Technologies.
4 Gagarin Prosp., 49600, Dnipro, Ukraine. E-mail: artem_ruban@ukr.net

Experimental studies on the nature of chemical bonding in manganese silicate systems were carried out in photoelectron spectrometer ES-2402. It was established that the change in the binding energy of the core electronic levels of the atoms of the elements is subject to the general patterns of changes in the electronic structure and chemical characteristics within the Periodic System of elements. Additional data on the chemical bond energy of silicon in complex compounds of $MnO–SiO_2$ and $MnO–CaO–SiO_2$ were obtained. 15 Ref., 2 Tabl., 6 Fig.

Keywords: bond energy, silicon, manganese silicate systems, coordination number, chemical shift, electronegativity

Отримано 07.04.2024
Отримано у переглянутому вигляді 17.04.2024
Прийнято 10.06.2024

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 669.786.365.002.5
DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.05

ОПТИМІЗАЦІЯ ВОГНЕТРИВКОЇ ФУТЕРОВКИ ПЕЧІ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОМАРГАНЦЮ

М.М. Гасик

Аалто Університет. 00076, м. Аалто, Еспоо, Фінляндія. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

Проаналізовано методи зниження швидкості корозії футеровки шляхом контролю температурного режиму. Показано, що вибір правильної комбінації прошарків вогнетривких матеріалів дозволяє суттєво знизити швидкість корозії футеровки при взаємодії з рідким металом, але одночасно збільшує втрати енергії тепла через конвекційний і радіаційний теплообмін. Запропоновано відповідний алгоритм для досягнення кращого рішення шляхом оптимізації висоти і складу шарів футеровки. Бібліогр. 9, табл. 2, рис. 1.

Ключові слова: піч, футеровка, тепловий режим, розподіл температури, феромарганець, корозія

Вступ. Середньо- і низьковуглецевий феромарганець виробляють силікотермічним процесом у рудовідновлювальних електропечах шляхом відновлення марганцю з низькофосфористих шлаків феросилікомарганцем за трьохстадійною схемою: дефосфорація марганцевого концентрату; виплавка переробного силікомарганцю; виплавка феромарганцю або металевого марганцю [1–3]. Згідно стандарту України (ДСТУ 3547–97), феромарганець залежно від марки має у складі 85…95 % Mn, <0,2 або <2,0 % C, <1,8 або < 3,0 % Si, <0,07 або <0,40 % P. Електропечі для виплавки такого феромарганцю (рисунок) мають магнезитову футеровку, від якої очікується достатньо довготривала стійкість проти корозії розтопленим феросплавом Mn–Si–Fe і шлаком $MnO–SiO_2–CaO$ [1–4]. Корозія і руйнування магнезитової футеровки можуть бути вельми значними, якщо у шлаку є підвищений вміст лужних металів ($Na_2O + K_2O$). Ці додатки застосовуються у процесі з метою зниження в'язкості шлаку, особливо при низьких температурах, але їх негативний ефект на стійкість футеровки може бути значно більший, ніж очікувана перевага за рахунок регулювання в'язкості шлаку [5].

Підвищення стійкості футеровки може бути вирішено шляхом зміни її складу (заміна вогнетривких матеріалів іншими), що змінює загальний тепловий опір теплоізолюючого шару залежно від комбінації теплопровідності та геометрії прошарків.

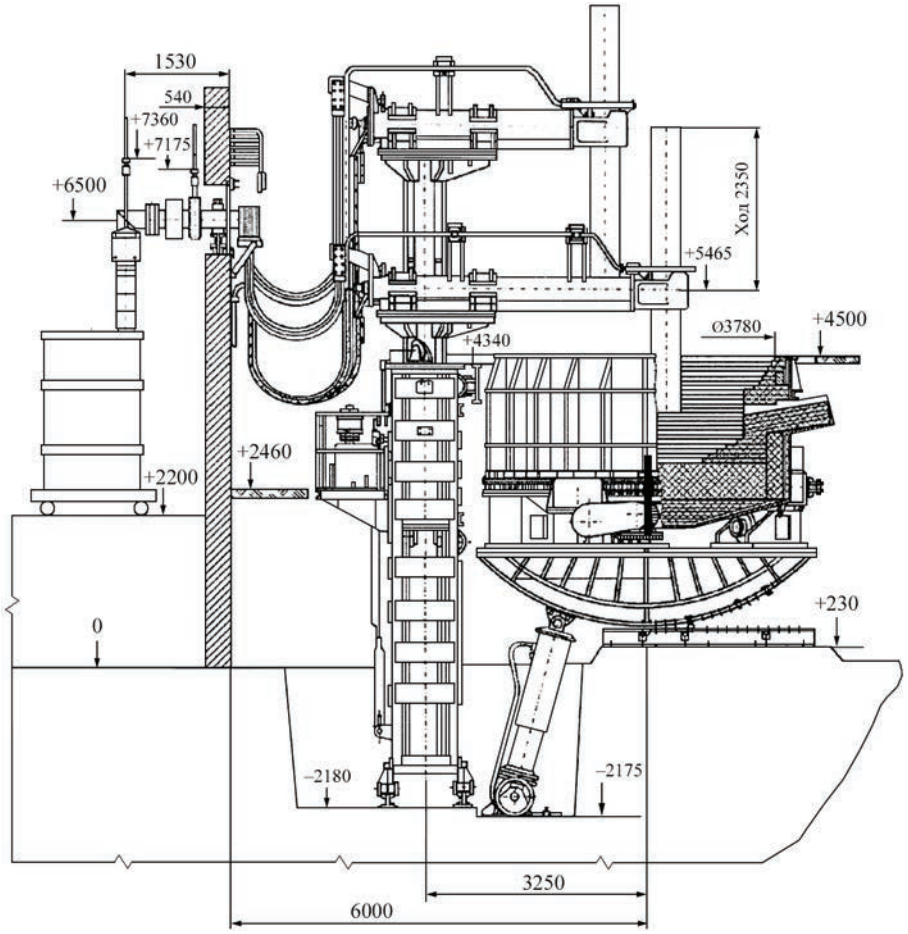
В роботі [6] була розрахована температура вздовж центральної осі печі та показана потенційна можливість зменшення швидкості корозії футеровки розтопленим металом. Розподіл температури було оцінено для щільної магнезитової футеровки і при заміни частки нижнього шару на магнезійно-вуглецеву цеглу з більш високою теплопровідністю. Ідея полягала в зменшенні температури верхнього шару до її рівня близько температури ліквідус феросплаву відомого складу і відповідно до уповільнення кінетики реакції компонентів металу з магнезитом. Наведені у роботі [6] кінцеві результати стверджують потенційну можливість підвищення стійкості футеровки майже у 5 разів, але за рахунок більших втрат тепла. Істотним недоліком цих розрахунків є неузгодженість параметрів. Там не було наведено конкретних даних стосовно теплового потоку, а значення параметрів різняться між текстом і рисунками. Наші спроби відтворити ці результати, використовуючи такі ж самі склад і геометрію футеровки для таких граничних умов, не були успішними. З метою перевірки цих розрахунків і розробки обгрунтованої концепції футеровки печі в цьому дослідженні проаналізовано недоліки методу [6] і запропоновано алгоритм оцінки теплових параметрів футеровки печі для виплавки середньо- і низьковуглецевого феромарганцю.

Модель печі і відповідність параметрів. Перша модель електропечі для виплавки середньовуглецевого феромарганцю була взята з роботи [6] з параметрами (табл. 1), до яких додано основні значення властивостей вогнетривких матеріалів [3, 7, 8]. Інші параметри були такими ж, як і в роботі [6], крім тих (одних і тих же матеріалів або температури), які відрізнялись між собою. Деякі з наведених значень були оптимізовані у роботі [6], але без пояснень, яким саме чином це було зроблено, що не дозволяє перевірити розрахунки належним чином.

Для обгрунтування головних змінних параметрів теплового режиму печі було проведено додатковий аналіз. Коефіцієнт теплопередачі кожух–повітря $\alpha_К$ враховано як функцію температури кожуха $\alpha_К = 7{,}7743 + 0{,}0061 \cdot t_К$, включаючи натуральний конвекційний і радіаційний теплообмін [8]. Загальне рівняння теплопередачі Фурьє від

М.М. Гасик — https://orcid.org/0000-0002-5782-7987

© М.М. Гасик, 2024



Типова піч для виплавки феромарганцю силікотермічним процесом [1, 3, 4]

металу до навколишнього середовища (повітря) має вигляд:

$$q = \frac{t_м - t_0}{\frac{1}{\alpha_м} + R_{th} + \frac{1}{\alpha_к}}; \quad R_{th} = \sum \frac{H_i}{\lambda_i}, \qquad (1)$$

де q — загальний тепловий потік через футеровку вздовж центральної осі; $t_м$ і t_0 температури металу і навколишнього повітря (~30 °С) відповідно; $\alpha_м$ і $\alpha_к$ — коефіцієнти теплопередачі від металу до футеровки і від кожуха до повітря відповідно; R_{th} — загальний тепловий опір футеровки; H_i — висота кожного прошарку футеровки; λ_i — теплопровідність матеріалу прошарку. Для перевірки результатів [6] можна оцінити загальний тепловий потік (1) за даними табл. 1: $q = (t_м - t_N)\cdot\alpha_м = (1350–1262)\cdot 18 = 1584$ Вт/м^2, який є константою при стаціонарній роботі печі.

Таблиця 1. Параметри печі і футеровки

Показник	Робота [6]*	Дані [3, 7, 8] і цієї роботи
Теплопровідність матеріалів, Вт/м·К:		
магнезит-вуглецева цегла	25	25
спечений магнезит	5 (рис. 4), 10, 11 (текст)	10
спечений доломіт	–	5,8
шамотна цегла	–	1,2
Температура по центральній осі печі, °С:		
зовнішній кожух ($t_к$)	196 (рис. 3), 150 (текст)	Змінна
футеровка у контакті з металом (t_N)	1262 (рис. 3)	–»–
розплав металу ($t_м$)	1350	1350
ліквідус металу (80 % Mn, 0,80 % Si)	1180	1180
Інші параметри, Вт/м^2·К:		
теплопередача метал–футеровка ($\alpha_м$)	18	Залежить від числа Нуссельта
теплопередача кожух–повітря ($\alpha_к$)	–	Залежить від температури

*У роботі [6] для одних і тих же параметрів наведені різні дані на рисунках і у тексті.

Однак за даними роботи [6] для висоти магнезиту H = 0,585 м при його теплопровідності λ = 10 Вт/м·К тепловий потік (1) має дорівнювати $q = (t_N - t_К)/(H/\lambda) = (1262 - 196)/(0{,}585/10) = 18220$ Вт/м², тобто майже у 10 разів вище, ніж величина, яка базується на $\alpha_М$ = 18 Вт/м²·К. Якщо значення q = 18220 Вт/м² вважати вірним, тоді коефіцієнт теплопередачі між металом і футеровкою $\alpha_М$ має дорівнювати ~207, а не 18 Вт/м²·К. При такому високому тепловому потоці та температурі кожуха $t_К$ = 196 °С коефіцієнт теплопередачі $\alpha_К$ має дорівнювати ~103 Вт/м²·К, що неможливо у випадку натуральної конвекції і радіації [8]. Для меншого теплового потоку 1584 Вт/м² тепловий опір магнезиту має становити (1262…196)/1584 = = 0,673 м²·К/Вт, що при висоті шару магнезиту H = 0,585 м [6] відповідає його ефективній теплопровідності λ = 0,585/0,673 = 0,87 Вт/м·К. Це значно менше, ніж наведені в роботі [6] значення 5 і 10…11 Вт/м·К, і менше, ніж дані довідника [8] у 4…5 Вт/м·К. Прийнявши теплопровідність магнезиту λ ~ 5 Вт/м·К, це призводить до нефізичних значень коефіцієнтів теплообміну і набагато вищої температури кожуха для такої ж геометрії футеровки. Таким чином, дані роботи [6] є неузгодженими та унеможливлюють коректну оцінку теплового режиму футеровки печі.

Розрахунок температурного режиму. Для отримання коректних значень теплового режиму печі в даній роботі були насамперед взяті параметри, значення яких не викликають сумнівів: температура металу, геометрія футеровки та теплопровідність вогнетривких матеріалів (табл. 1). Тепловий потік має бути самоузгодженим із відомими коефіцієнтами теплопередачі, тому при тепловому потоці ~ 1584 Вт/м², показаному вище, коефіцієнт теплопередачі від кожуха печі до навколишнього середовища $\alpha_К$ складатиме ~ 9,54 Вт/м²·К, що ближче до 8,97 Вт/м²·К (при $t_К$ = 196 °С) для натуральної конвекції з радіаційною складовою за даними роботи [8]. У цьому випадку коефіцієнт теплопередачі від металу до футеровки $\alpha_М$ дійсно ближче до 18 ніж до 207 Вт/м²·К. Однак при $\alpha_К$ ~ 10 Вт/м²·К і $\alpha_М$ ~ 18 Вт/м²·К неможливо отримати такі ж самі температури, які наведені у роботі [6], якщо частку футеровки магнезиту (λ = 5 Вт/м·К) замінити на магнезійно-вуглецеву (λ = 25 Вт/м·К). Це призводить або до нефізичних значень теплового потоку і коефіцієнтів теплопередачі, або температур.

Таким чином, коректний метод розрахунку властивостей і структури футеровки має базуватися на самоузгоджених початкових умовах (температури металу і кожуха, теплопровідність вогнетривких матеріалів, коректні коефіцієнти теплопередачі). Коефіцієнти теплопередачі можуть бути змінені, якщо вільна поверхня кожуха піддається примусовій конвекції стислим повітрям або водою.

Оцінка корозійної стійкості футеровки. Відомо, що стійкість щільної футеровки в контакті з розтопленим металом можна оцінити через її хімічну деградацію, оскільки вклад інфільтраційної складової набагато менший. Для пористої футеровки ситуація може бути оберненою, де інфільтрація рідким металом досягає нижчих горизонтів [3, 6, 9]. Використовуючи метод, аналогічний прийнятому в роботі [6], швидкість хімічної деградації футеровки (v, см/год) при її контакті з середньовуглецевим феромарганцем може бути оцінена наступним чином:

$$v = 0{,}332\,\mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Sc}^{1/3}\left(\frac{D_i}{L}\right)\frac{\rho_{Me}}{\rho_{MgO}}\left(\frac{100}{\%\,x}\right), \qquad (2)$$

де Re — число Рейнольдса [6, 8] для руху (конвекції) металу біля подини; Sc — число Шмідта [6, 8]; D_i — коефіцієнт дифузії активних компонентів металу (у цьому випадку здебільшого для кремнію); L — характеристична довжина печі; ρ_{Me} — густина металу при температурі $t_М$; ρ_{MgO} — густина футеровки (магнезиту); % x — фракція магнезиту, яка може розчинитися металом (прийнято у 5 %). Вибравши значення параметрів, можна оцінити, що очікувана швидкість корозії магнезиту (2) при t_N = 1262 °С (температура в нижній точці подини у контакті з металом) складе ~ 0,275 см/год при 0,80 % Si у феромарганці. Істотне зменшення корозії може бути досягнуто зниженням контактної температури металу до лінії ліквідус (~ 1180 °С для феромарганцю 85 % Mn, 1 % C, 0,80 % Si), коли дифузійні процеси і кінетика реакцій сповільнюються.

Задача полягає у знаходженні такої комбінації прошарків вогнетривких матеріалів, яка забезпечила б температуру найвищого шару магнезиту 1180 °С, коли корозія футеровки за розрахунком складатиме ~ 0,20 см/год (приблизно на 30 % менше) при інших ідентичних умовах. Це можна досягнути двома зонами футеровки із шамоту і магнезиту/доломіту (табл. 2). При температурі футеровки 1180 °С і металу 1350 °С очікуваний тепловий потік складатиме (1350 – 1180)·18 = 3060 Вт/м², що у ~ 2 рази вище, ніж у початковому випадку для температури t_N = 1262 °С (табл. 1), але у ~ 5 разів менше, ніж з футеровкою із магнезійно-вуглецевого матеріалу згідно з даними роботи [6]. Результати розрахунків показано у табл. 2 (потрібно зауважити, що для печі (рисунок) загальна висота футеровки більша, ніж у роботі [6]).

Таблиця 2. Параметри футеровки за різними варіантами

Показник	Робота [6]		Дані цієї роботи	
Висота прошарків матеріалів, м:				
спечений магнезит	0,585	0,285	0,983	–
спечений доломіт	–	–	–	0,906
магнезійно-вуглецева цегла	–	0,30	–	–
шамотна цегла	–	–	0,067	0,144
Температура по центральній осі печі, °С:				
зовнішній кожух (t_K)	196	950*	340	
футеровка у контакті з металом (t_N)	1262	1180	1180	

*Розраховано через рівняння теплопередачі (1); в роботі [6] показано 150 °С.

Таким чином, можна констатувати, що результати роботи [6] незбалансовані і мають відмінності між даними на рисунках і у тексті. Заміна вогнетривкого матеріалу на інший з більш високою теплопровідністю (у 3…5 разів) ніяк не може призвести до більш низької температури кожуха при підвищеному тепловому потоці. Можливо, що у експериментах роботи [6] для печі використовували інтенсивне примусове охолодження кожуха, але цього не було показано явним чином.

Загальний алгоритм оптимізації футеровки може бути використано досить простим чином: температура верхнього шару футеровки має підтримуватися близькою до температури ліквідус металу, що дозволить сповільнити швидкість корозійних процесів, незалежно від їх механізмів [6, 9]. Виходячи з відомих температури металу, його температури ліквідус і коефіцієнтів теплопередачі, спочатку оцінюється загальний тепловий потік через футеровку і відповідні йому тепловий опір і температура кожуха, далі підраховується комбінація прошарків вогнетривких матеріалів, яка буде оптимальна для цих умов. Якщо температура кожуха буде вище оптимальної, можна залучити примусове охолодження і оцінити можливість ефективної утилізації теплових втрат.

Висновки

1. Тепловий режим печі для виробництва феромарганцю є важливим не тільки для процесу плавки, а і для стабільності футеровки. Корозія магнезитової футеровки залежить від вмісту кремнію у феромарганці, температури і конвекції металу, геометрії і складу футеровки.

2. Аналіз показав, що дані роботи [6] щодо теплового режиму роботи футеровки мають неузгодженість між величинами теплового потоку, коефіцієнтами теплопередачі і граничними температурами. Нові розрахунки в даній роботі показали, що заміна шарів футеровки на інші з більшою теплопровідністю має бути виваженою, щоб запобігти високій температурі кожуха і можливому замерзанню металу.

3. Запропоновано зручний алгоритм оптимізації висоти прошарків і складу вогнетривких матеріалів футеровки з метою зменшення швидкості корозії шляхом підтримування температури верхнього шару футеровки близькою до температури ліквідус металу конкретного складу.

Список літератури

1. Гасик М.И. (1992) *Марганец*. Москва, Металлургия.
2. Гаврилов В.А., Гасик М.И. (2001) *Силикотермия марганца*. Днепропетровск, Системные технологии.
3. Гладких В.А., Гасик М.И., Овчарук А.М., Пройдак Ю.С. (2007) *Ферросплавные электропечи*. Днепропетровск, Системные технологии.
4. Гасик М.І., Лякішев М.П., Гасик М.М. (2009) *Фізико-хімія і технологія електроферосплавів*. Дніпропетровськ, Системні технології.
5. Gasik M.M., Gasik M.I., Shuvaev S.P. (2018) Effect of high alkali content in ferrosilicomanganese smelting slags on slag properties and on the destruction of furnace lining. *Proc. of Congress INFACON XV, Cape Town, South Africa*. Vol. 2. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 307–313.
6. Parra R., Mochon J., Martin D.R. et al. (2009) Bottom design optimization of electric arc furnace for ferromanganese production using nodal wear model. *Ironmaking and Steelmaking*, **36**, 529–536.
7. Lindstad L.H., Aursjo S. (2018) Monolithic furnace linings for production of ferro-alloys. *Proc. of Congress INFACON XV, Cape Town, South Africa*. Vol. 2. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 259–268.
8. (1980) *Электротермическое оборудование*: Справочник. Альтгаузен А.П. (ред.). Москва, Энергия.
9. Wang S., Jin Y., Li G. (2004) Theory and application of magnesia ramming material in ferroalloy refining furnaces. *Proc. of Congress INFACON X, Cape Town, South Africa*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 735–740.

References

1. Gasik, M.I. (1992) *Manganese.* Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Gavrilov, V.A., Gasik, M.I. (2001) *Silocothermy of manganese.* Dniepropetrovsk, Sistemnye Tekhnologii [in Russian].

3. Gladkikh, V.A., Gasik, M.I., Ovcharuk, A.M., Projdak, Yu.S. (2007) *Ferroalloys furnaces.* Dniepropetrovsk, Sistemnye Tekhnologii [in Russian].
4. Gasik, M.I., Lyakishev, M.P., Gasik, M.M. (2009) *Physical chemistry and technologies of electric ferroalloys.* Dnipropetrovsk, Systemni Tekhnologii [in Ukrainian].
5. Gasik, M.M., Gasik, M.I., Shuvaev, S.P. (2018) Effect of high alkali content in ferrosilicomanganese smelting slags on slag properties and on the destruction of furnace lining. In: *Proc. of Congress INFACON XV, Cape Town, South Africa*. Vol. 2. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 307–313.
6. Parra, R., Mochon, J., Martin, D.R. et al. (2009) Bottom design optimization of electric arc furnace for ferromanganese production using nodal wear model. *Ironmaking and Steelmaking*, **36**, 529–536.
7. Lindstad, L.H., Aursjo, S. (2018) Monolithic furnace linings for production of ferro-alloys. In: *Proc. of Congress INFACON XV, Cape Town, South Africa*. Vol. 2. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 259–268.
8. (1980) *Electrothermal equipment:* Handbook. Ed. by A.P. Altgausen. Moscow, Energiya [in Russian].
9. Wang, S., Jin, Y., Li, G. (2004) Theory and application of magnesia ramming material in ferroalloy refining furnaces. In: *Proc. of Congress INFACON X, Cape Town, South Africa*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 735–740.

OPTIMIZATION OF THE REFRACTORY LINING FOR FERROMANGANESE PRODUCTION FURNACE

M.M. Gasik
Aalto University, 00076 AALTO, Espoo, Finland. E-mail: michael.gasik@aalto.fi

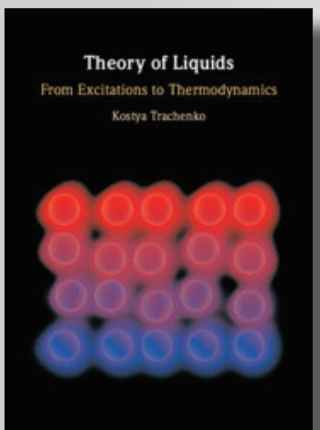
The methods of decreasing the lining corrosion rate by controlling the temperature regime are analyzed. It is shown that selection of a proper combination of refractory material layers would allow a noticeable decrease of the lining corrosion rate at interaction with liquid metal, but this also would increase heat losses due to convective and radiation heat transfer. A proper algorithm is suggested to reach the optimal solution by optimization of the lining layer thickness and composition. 9 Ref., 2 Tabl., 1 Fig.

Keywords: furnace, refractory lining, ferromanganese, temperature distribution, corrosion

Отримано 18.02.2024
Отримано у переглянутому вигляді 13.03.2024
Прийнято 10.05.2024

ПЕРЕДБАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ

Костя Траченко, який здобув ступінь доктора наук у Кембриджському університеті та магістра у Львівському, розробив нову теорію, яка вирішує давню проблему фізики — передбачення температури плавлення матеріалів. Його дослідження, опубліковане в журналі Physical Review E, є значущим кроком у розумінні фундаментальних властивостей матерії і фазових переходів. Протягом десятиліть учені стикалися з проблемою відсутності універсального опису лінії плавлення на фазових діаграмах температура-тиск. Але тепер теорія професора Траченка, заснована на останніх досягненнях у теорії рідин, пропонує просте параболічне рівняння для опису цієї лінії. Це означає, що температуру плавлення можна передбачити з використанням фундаментальних фізичних констант. «Простота й універсальність цього результату особливо цікаві», — пояснює професор Траченко. «Це передбачає, що плавлення, незважаючи на його складність, демонструє фундаментальну єдність різних систем, від благородних газів до металів». Робота Траченка отримала 10 найкращих нагород за прорив у фізиці та премію EPSRC-CCP за «видатний внесок у теорію і моделювання фаз конденсованої речовини, включно з теорією рідкого стану».



Theory of Liquids. From Excitations to Thermodynamics
Kostya Trachenko
Queen Mary University of London
2023, 300 стор., ISBN: 9781009355476

Присвячено пам'яті академіка М.І. Гасика

УДК 669.187.004.18
DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.06

КОМПОЗИТНІ (ГНОТОВІ) ГРАФІТОВАНІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ПРОМИСЛОВИХ ДУГОВИХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНИХ ПЕЧЕЙ ПОСТІЙНОГО ТА ЗМІННОГО СТРУМУ

О.Г. Богаченко[1], **Д.Д. Міщенко**[1], **І.О. Гончаров**[1], **І.О. Нейло**[1], **М.М. Гасик**[2], **С.Г. Кійко**[3], **І.М. Логозинський**[3], **К.М. Горбань**[3]

[1]ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Малевича, 11. E-mail: stemet@ukr.net
[2]Аалто Університет. 00076, м. Аалто, Еспоо, Фінляндія. E-mail: michael.gasik@aalto.fi
[3]ПрАТ «Дніпроспецсталь». 69000, м. Запоріжжя, вул. Південне Шосе, 81. E-mail: info@dss.com.ua

Представлені зведені дані за результатами лабораторних досліджень та всебічних промислових випробувань принципово нового виду продукції в електрометалургії — гнотів графітованих електродів, розроблених в ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України, для дугових сталеплавильних печей постійного та змінного струму ємністю до 50 т. Показано, що останні десятиліття світове виробництво сталі безперервно збільшується, впритул наблизившись до позначки 2 млрд т на рік. Близько 30 % цього обсягу виробляється в дугових печах і до кінця цього десятиліття досягне 40 %. Показано, що дуга гнотового електрода має значно нижчі питомі показники струму і потужності на всіх ділянках (катод, стовп, анод), ніж дуга монолітного електрода. Встановлено, що падіння напруги на катодній плямі гнота в 2,3...3,3 рази менше, ніж у монолітного електрода. Гнотові електроди покращують всі техніко-економічні показники роботи дугових сталеплавильних печей постійного та змінного струму. Бібліогр. 13, табл. 4, рис. 9.

Ключові слова: дугові печі, графітовані гнотові електроди, геометричні і енергетичні параметри дуги, робота виходу електронів, питома потужність, питомий електричний опір

Вступ. Академік Б.Є. Патон у своїй програмній статті «Дума про метал» дав чіткий прогноз про те, що металеві матеріали в цілому і, насамперед, матеріали на основі заліза (сталі, сплави, чавуни) були є і будуть у найближчому майбутньому для нашої цивілізації основними конструкційними матеріалами для різноманітних потреб сучасної техніки.

Цей прогноз однозначно підтверджується бурхливим розвитком виробництва та споживанням сталі в останні десятиліття. Досить зазначити, що виробництво сталі збільшилося з 700 млн т у 1974 р. до 1,950 млрд т у 2021 р., тобто в 2,8 рази, незважаючи на безперервно зростаючі вимоги щодо охорони навколишнього середовища та жорстоку конкуренцію на ринку виробництва та споживання металевих матеріалів [1–4].

Сучасна металургія активно розвивається й у якісному напрямі. Багато уваги приділяється зараз переходу на «зелену» металургію, розвитку виробництва металізованої сировини та ін. Повсюдно з'являються нові процеси, що поєднують виплавку сталі та її розлив, прокатку і термічну обробку сталевих напівфабрикатів та ін.

Більше третини у світовому виробництві сталі займає виплавка у дугових печах змінного (ДСП) та постійного (ДСП ПТ) струму. Це насамперед леговані сталі та сплави з високими стандартними та спеціальними властивостями для виробів відповідального призначення. Передбачається, що світова частка електросталі у світі зросте до 40 % в наступне десятиліття. Очікується, що виробництво електросталі в Китаї зросте до 25 % порівняно з 10 % у 2020 р. Природно, збільшиться виробництво електродів. При цьому основна увага приділятиметься виробництву високоякісних електродів марки ЕГСП (UHP) діаметром 700 мм і більше [5]. Україна — відома у світі металургійна держава і до війни 2022 р. твердо займала місце у першій десятці світових виробників сталі. Великий внесок у теорію та розвиток електросталеплавильного виробництва зробили українські вчені та виробники — Б.Є. Патон, Б.І. Медовар, М.М. Доброхотов, В.А. Єфімов, В.І. Лакомський, А.Ф. Трегубенко, В.В. Лепорський та багато інших.

Масштабні роботи з удосконалення технології і обладнання для виплавки та переділу сталі ведуться в умовах жорсткої конкуренції на ринку металопродукції. Ці роботи мають на меті покращити такі найважливіші техніко-економічні показники як витрата електроенергії та графітованих електродів, легуючих та феросплавів, продуктивність печей та ін. за умов забезпечення високої якості металу, у задоволенні жорстких вимог до охорони навколишнього середовища та покращення умов роботи обслуговуючого персоналу.

О.Г. Богаченко — http://orcid.org/0000-0002-3306-6626, Д.Д. Міщенко — http://orcid.org/0000-0003-3612-1819,
І.О. Гончаров — http://orcid.org/0000-0003-2915-0435, І.О. Нейло — http://orcid.org/0009-0003-4771-3630,
М.М. Гасик — https://orcid.org/0000-0002-5782-7987, С.Г. Кійко — http://orcid.org/0000-0002-1161-5866

© О.Г. Богаченко, Д.Д. Міщенко, І.О. Гончаров, І.О. Нейло, М.М. Гасик, С.Г. Кійко, І.М. Логозинський, К.М. Горбань, 2024

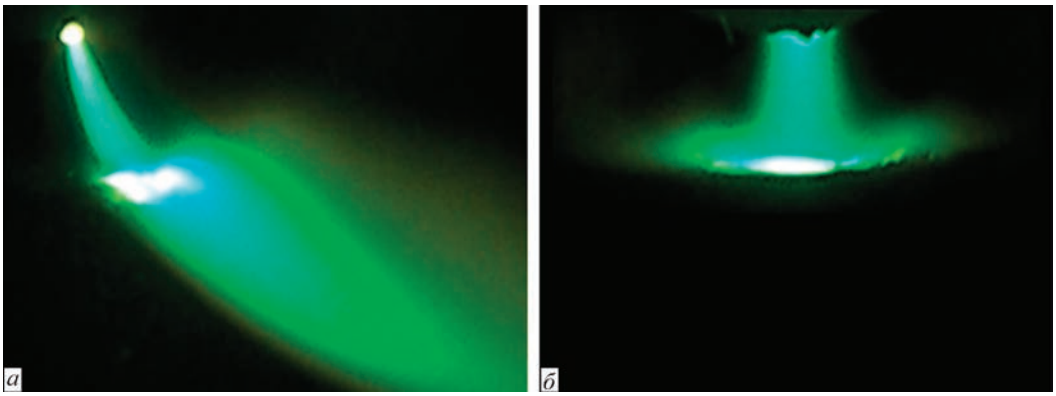


Рис. 1. Загальний вигляд дуги графітованого монолітного (*а* — $U_д$ = 62 В; $I_д$ = 720 А; $d_к$ = 2,5; $d_А$ = 9,5 мм) і гнотового (*б* — $U_д$ = 32 В; $I_д$ = 720 А; $d_к$ = 9,5 мм; $d_а$ = 17 мм) електродів при рівних довжинах дуг ($L_д$ = 15 мм)

Дослідження та обговорення результатів. Відомо, що техніко-економічні показники роботи дугових печей багато в чому визначаються експлуатаційною надійністю графітованих електродів. У собівартості електросталі електроди займають значну частку — до 8…15, іноді до 30 %. Тому важко переоцінити значущість робіт, які ведуть виробники електродів щодо забезпечення необхідного питомого електричного опору (ПЕО), збільшення густини електричного струму, забезпечення високих механічних характеристик електродів тощо. Одна із сучасних світових тенденцій у вдосконаленні роботи дугових печей полягає у збільшенні електричного струму до 80...100 кА. Це потребує зниження ПЕО до 4…5 мкОм·м та збільшення діаметра і довжини графітованих електродів. Такі відомі компанії як «SGL», «Grafftech», «Укрграфіт» та ін. вже освоїли виробництво електродів діаметром 700, 750 та 800 мм. Довжина електродів досягла 3500 мм [5, 6]. Техніко-економічна оцінка показує, що зменшення ПЕО на 0,2 мкОм·м дає зниження енерговитрат на 6...8 % на тонну металу.

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України розроблено і спільно з науковими центрами та промисловими підприємствами досліджується та випробовується принципово новий вид продукції для електрометалургії — графітовані композитні (гнотові) електроди для дугових сталеплавильних печей постійного та змінного струму.

Методика досліджень. На початковому етапі робіт основні фізичні, хімічні та енергетичні властивості гнота і гнотових електродів (вольт-амперна характеристика (ВАХ), струм в системі катод–анод, емісійні властивості, розподіл потужності по ділянках дуги тощо) досліджували в умовах ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Для цього було створено спеціалізоване лабораторне обладнання, на якому застосовували графітовані електроди діаметром 50 мм. Промислові випробування гнотових електродів проводили на 12-тонних печах постійного струму типу ДСП ПС-12 і трифазних печах змінного струму типу ДС-6Н1 і ДСВ-50.

Гнотові електроди отримують шляхом свердління в серійному монолітному електроді одного або кількох повздовжніх отворів, в які набивається суміш, що містить матеріали (компоненти) для забезпечення термічної стійкості гнота, регулювання його електропровідності та компоненти з елементами I та II груп таблиці Менделєєва з низькою роботою виходу електронів*. Завдяки цим компонентам із мінімальними витратами енергії забезпечуються сприятливі термодинамічні умови для іонізації газів у стовпі сильноточної електричної дуги в ДСП та ДСП ПС. Перші ж порівняльні випробування гнотових і монолітних електродів на лабораторному обладнанні та на промислових печах показали, що дуга гнотового електрода в порівнянні з дугою монолітного принципово відрізняється геометричними і енергетичними параметрами та дуже високою стабільністю (рис. 1).

Встановлно, що діаметр катодної плями на гнотовому електроді орієнтовно в 4 рази перевищує аналог на монолітному. У 2…3 рази розрізняються діаметри анодів на гнотовому та монолітному електродах. Дуга гнотового електрода завжди тримається на гноті і займає практично всю площу перерізу електрода як результат взаємної дифузії компонентів в системі гніт–електрод. Вона не мігрує по торцю електрода і не виходить на його бокову поверхню, забезпечуючи стабільне, м'яке нагрівання розплаву та вертикальне положення [7, 8]. При цьому, в результаті міграції дуги монолітного електрода шлейф її плазми може становити 7...8 довжин дуги і досягати футерування печі, обумовлюючи перегрів і руйнування футерування. Ці та інші особливості дуги гнотового електрода реалізуються в покращенні практично всіх техніко-економічних показників роботи дугових печей.

*У статті не наводяться склади гнотів. Гноти позначені літерою Г з індексами 1, 2, 3 і т.д.

Таблиця 1. Показники дуг на ділянках монолітного та гнотового електродів при рівних напругах дуг

Параметри дуги	Електрод		Співвідношення показників
	Монолітний	Гнотовий	
$U_д$, В	50,0	50,0	–
$U_к$, В	22,5	9,7	$\frac{U_{к гн.}}{U_{к мон.}} = \frac{22,5}{9,7} = 2,32$
$U_а$, В	13,0	15,0	–
$U_с$, В	50–(22,5 + 13) = 14,5	50–(9,7 + 15) = 25,3	$\frac{U_{с гн.}}{U_{с мон.}} = \frac{25,3}{14,5} = 1,74$
I, А	350	450	–
$L_д$, мм	15	23	$\frac{U_{д гн.}}{U_{д мон.}} = \frac{23}{15} = 1,53$
b, в/мм	$\frac{14,5\text{ В}}{15\text{ мм}} \approx 1$ В/мм	$\frac{25,3\text{ В}}{23\text{ мм}} \approx 1,1$	–

Зазначені відмінності в геометричних і електричних показниках зумовлюють те, що всі ділянки дуги гнотового електрода мають суттєво менші питомі показники густини струму та потужності, ніж відповідні ділянки дуги монолітного електрода. Розрахунки виконували за даними плавок на 12-тонній печі постійного струму при рівних напругах дуг (220 В) та рівних струмах (11000 А) для монолітного та гнотового електродів. Порівнювали п'ятнадцять показників. Досить відзначити, що питомий струм, віднесений до одиниці поверхні або об'єму дуги і питома потужність на катоді гнотового електрода в 16,0 і 37,5 разів відповідно менше, ніж на катоді монолітного електрода [9].

Результати досліджень. Деякі властивості і особливості дуги гнотового електрода. Порівняльні дослідження розподілу напруги по ділянках дуг проводили на лабораторному обладнанні із застосуванням лабораторних монолітних і гнотових електродів діаметром 50 мм та гнотом складу $Г_4$. Падіння напруги на ділянках дуги та струм, за умови однакової напруги на дугах (50 В), наведені у табл. 1, з даних якої слідує: довжина дуги $L_д$ гнотового електрода склала 23 мм, $L_д$ монолітного — 15 мм, тобто більше в 1,53 рази; напруги на анодних плямах дуги $U_а$ для цих електродів близькі за значеннями і рівні 15 і 13 В відповідно (середні дані за трьома вимірами); струм емітерів $I_{ем}$ склав 100 А, тобто загальний струм збільшився з 350 до 450 А, що склало 28,5 %; падіння напруги на стовпі дуги $U_с$ гнота в 1,74 рази вище, ніж на стовпі дуги монолітного електрода; градієнти напруги в дузі гнотового і монолітного електродів близькі (1,0 і 1,1 В/мм); особливий інтерес становить те, що катодна напруга $U_к$ монолітного електрода (22,5 В) у 2,32 рази перевищує $U_к$ гнотового електрода (9,7 В).

Таблиця 2. Показники падіння напруги на ділянках дуг при рівних довжинах дуг і складах гнотів $Г_1$…$Г_5$

Параметри дуги	Монолітний електрод	$Г_1$	$Г_2$	$Г_3$	$Г_4$	$Г_5$
$U_д$, В	52...55 54,0	35...48 39,0	36...53 42,0	36...39 37,5	38...47 41,0	38...39 39,5
$U_к$, В	18...18 18,0	5...6 5,5	5...8 7,0	5...7 6,0	6...9 7,5	5...9 7,0
$U_с$, В	20...25,5 23,0	17...27 20,0	21...30 22,0	20...23 21,0	20...24 21,0	19...23 20,5
$U_а$, В	11,5...14 13,0	13...15 13,5	10...15 13,0	10...11 10,5	12...14 13,0	10...12 11,0
Струм, А	300...307 304	300...360 354	300...350 350	313,5...420 367	320...387 350	310...320 313
b, В/мм	1,53	1,33	1,46	1,4	1,37	1,37

Таблиця 3. Характеристики монолітного та гнотового електродів

Номер з/п	Параметри режиму	Електрод		Примітка
		монолітний	гнотовий	
1	$U_д$, В	64	64	–
2	$I_д$, А	400	500	$I_{ем}$ = 500 – 400 = 100 А; Δ = 25 %
3	$P_д$, Вт	25600	32000	32000:25600 = 1,25 за рахунок $I_{ем}$
4	$L_{д\ вихідна}$, мм	10	10	–
5	$L_{д\ розриву}$, мм	21	32	$\frac{33}{21}=1,52$
6	Діаметр катода, мм	~5	~16	–
7	Діаметр стовпа дуги, мм	~8	~20	–
8	Діаметр анода, мм	~15	~35	–

Падіння напруги на ділянках дуг при їх рівних довжинах (15 мм) для складів гнотів F_1...F_5 представлені в табл. 2, з якої випливає: напруги $U_а$ гнотового і монолітного електродів практично рівні (10…13 В); напруги на дугах $U_д$ монолітного і гнотового електродів склали 55 і 37,2 В (середні значення по 5 дослідам), тобто співвідношення дорівнює 1,48 рази. Цей показник близький до різниці довжин дуг в разі рівних напруг (1,53) (табл. 1).

Підтверджується те, що рівні струми можна забезпечити при напругах менших орієнтовно в 1,5 рази у разі гнотового електрода в порівнянні з монолітним; падіння напруги на стовпі дуги $U_с$ монолітного і гнотового електродів мають близькі значення — 25,5 і 20,8 В (середні значення по 5 дослідам); як і в разі дослідів з рівними напругами (табл. 2) принципово відрізняється падіння напруг на катодній плямі монолітного і гнотового електродів: 18,0 і 5,5 В (середнє по 5 складам), 18,0:5,5 = 3,3 рази.

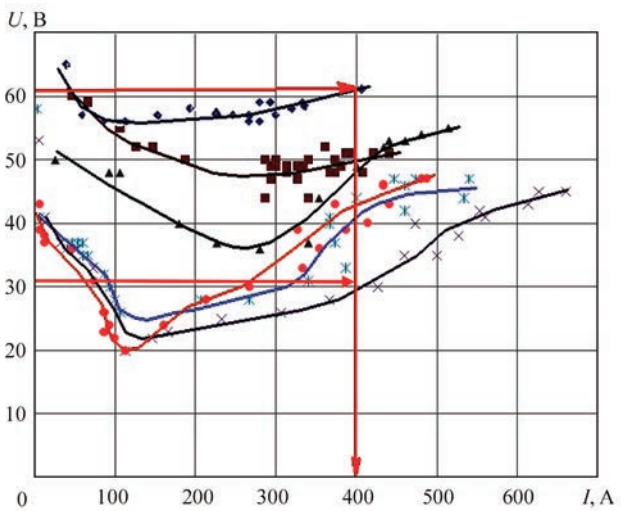


Рис. 2. ВАХ дуг монолітного і гнотового електродів: ✱ — монолітний електрод; ♦ — $Г_1$; ■ — $Г_2$; Δ — $Г_3$; ● — $Г_4$; ● — $Г_6$

Важливо і те, що відмічені параметри мають досить чітку стабільність при дуже великих відмінностях в складах гнотів.

Проведено також експерименти з визначення: критичної довжини дуги, при якій відбувається її розрив ($L_{розр.}$); величини струмів емітерів ($I_{ем}$); геометричних параметрів дуги.

Отримані дані характеристик монолітного і гнотового електродів наведені в табл. 3.

ВАХ досліджували на монолітному і гнотовому електродах п'яти складів гнотів ($Г_1$...$Г_5$). Результати представлені на рис. 2.

Як видно із рис. 2 струм порядку 400 А на гнотових електродах забезпечується при напрузі в 1,5...2,5 рази менше, ніж на монолітному електроді або при рівних напругах на дугах струм на гнотових електродах в 1,5...2,0 рази перевищує струм монолітного електрода.

Відомо, що однією з найважливіших характеристик графітованих електродів для дугових сталеплавильних печей є ПЕО. Цей показник має певне значення для кожної з чотирьох марок електродів (ЕГ, ЕГП, ЕГС, ЕГСП), що використовуються на всіх дугових печах. При цьому, чим вища якість електрода (від ЕГ до ЕГСП), тим нижче в них ПЕО і, як слідство, вище допустимі струмові навантаження. Наприклад, для електродів діаметром 508 мм марки ЕГ, що використовуються на 50-тонних печах, цей показник становить 15…18 А/см^2, а для марки ЕГСП — 22…28 А/см^2.

Гніт та електрод створюють єдину систему гніт–електрод і не ізольовані один від одного. Тому ПЕО гнотового електрода буде відрізняться від ПЕО монолітного електрода-аналога.

Особливістю виробництва та експлуатації гнотових електродів є те, що після набивання в електрод гнотової маси він не піддається якій-небудь

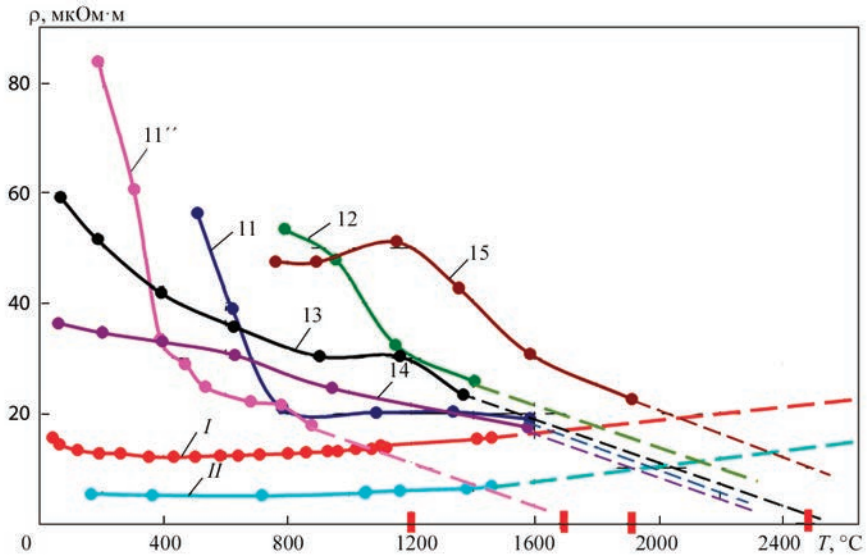


Рис. 3. Залежність питомого електричного опору гнотів від температури: 11…15 — склади гнотів, умовно; *I* і *II* — монолітні електроди

термообробці і встановлюється на піч у сирому вигляді. Отже всі процеси — видалення сполучних, фізико-хімічні процеси, формування структури та властивостей гнота і електрода — відбуваються при нагріванні електрода від температури 20…30 °С (встановлення у свічку) на печі до порядку 4000 °С на робочому торці електрода в придуговій частині. При цьому всі зазначені процеси мають місце у замкнутому просторі печі, в умовах дефіциту кисню та надлишку вуглецю.

У зазначених умовах не викликають сумніву два фактори: перший, в системі гніт–електрод мають місце активні процеси взаємної дифузії компонентів; другий, враховуючи постійно зростаючу температуру по довжині електрода, всі відзначені вище фізико-хімічні процеси в системі гніт–електрод знаходяться у квазістаціонарному стані. Тому будь-який аналіз згаданих процесів доцільно проводити в певних температурних зонах по довжині електрода.

Проведені дослідження і експерименти свідчать про те, що ПЕО гнотового графітованого електрода (система гніт–електрод) залежить від багатьох технологічних та енергетичних факторів і процесів, які на працюючій печі знаходяться в квазістаціонарному стані. В такому ж стані знаходяться і ПЕО гнотового електрода, тобто змінюється у часі як за довжиною, так і за перерізом. В якості приклада на рис. 3 і 4 наведені результати досліджень температурної залежності ПЕО від складу гнотів. На рис. 3 приведені результати випробувань гнотів 5-ти складів ($Г_{11}$…$Г_{15}$). Як критерій оцінки кожного складу прийнята температура, при котрій криві ПЕО гнотів перетинаються із ПЕО двох вихідних монолітних електродів (криві *I* і *II*). Видно, що ПЕО гнота дорівнює ПЕО елек-

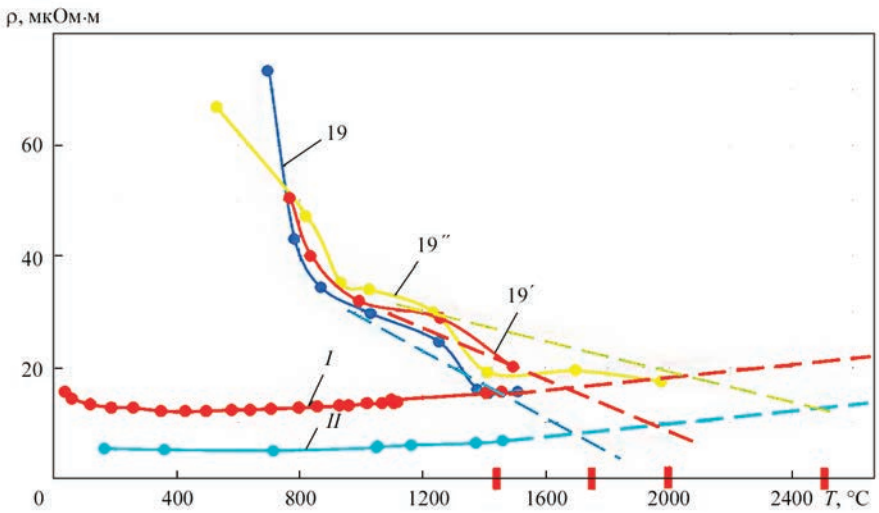


Рис. 4. Залежність питомого електричного опору від температури сирих гнотів на основі TiN (пояснення наведені в тексті і в табл. 2)

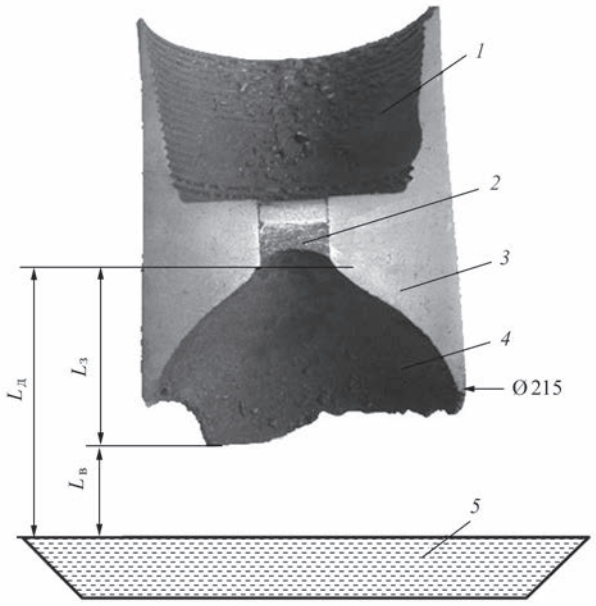


Рис. 5. Макроструктура робочого торця графітованого електрода з вихідним діаметром 350 мм (з печі ДСП ПС-12): *1* — ніпельне гніздо; *2* — гніт; *3* — електрод; *4* — півсфера; *5* — рідкий шлак

трода і далі може зменшуватися в діапазоні температур 1600…2500 °С в залежності від складу гнотів та ПЕО вихідних монолітних електродів. Ще більш наочно, температурна залежність ПЕО гнота виявилася при введенні до його складу нестехіометричного нітриду титану ($TiN_{0,8}$). У цьому випадку вирівнювання ПЕО гнотів і електродів носить явно виражений характер і відбувається у тому ж інтервалі температур (1400…2000 °С) відносно вихідного монолітного електрода (*I*). Відносно монолітного електрода з низьким ПЕО (*II*)

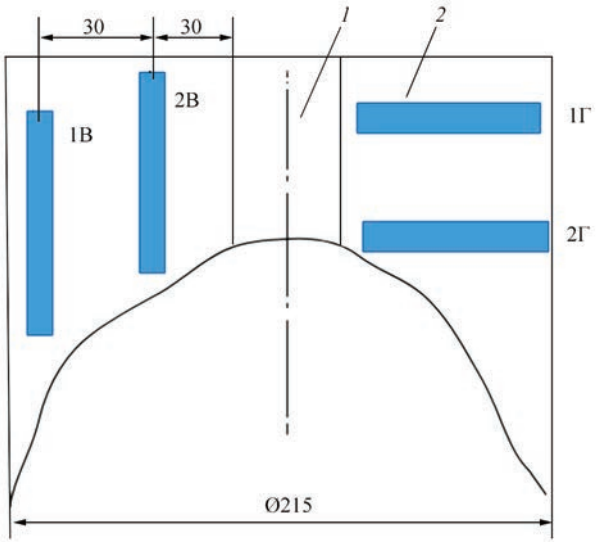


Рис. 6. Схема вирізання зразків: *1* — гніт; *2* — електрод

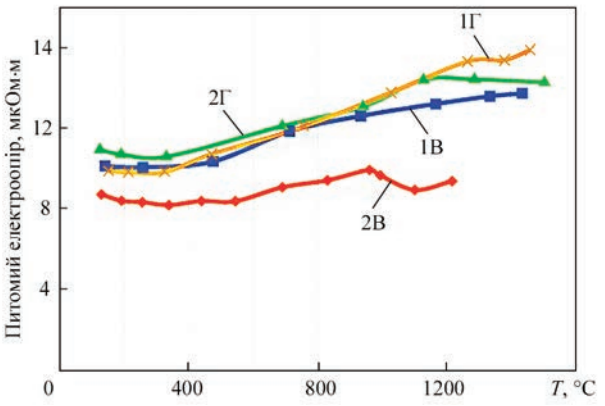


Рис. 7. Температурна залежність питомого електричного опору зразків електродного матеріалу

температурний інтервал перетину ліній ПЕО зрушується праворуч до орієнтовно 1800…2500 °С.

Таким чином, область рівності ПЕО гнотів і електродів знаходиться в температурному інтервалі 1200…2500 °С і визначається складом гнотів і ПЕО електрода. В свою чергу, ці показники визначаються ступенем завершеності процесів дифузії в системі гніт–електрод і фактичним станом створення (розкладанням) хімічних сполук з властивостями напівпровідників, що в підсумку знижують ПЕО системи гніт–електрод.

Перші дослідження дифузії і визначення ПЕО в системі гніт–електрод були проведені на натурних зразках від промислового електрода з вихідним діаметром 350 мм з печі ДСП ПС-12, що пройшов нагрів від температури 20…30 °С до порядку 3900…4000 °С (у придуговій частині) і витримку на протязі 95 тис. год.

На цих плавках використовували гноти складу $Г_0^*$. Після 1,0…1,5 год від включення печі на торці електрода формувалася характерна для гнотового електрода увігнута півсфера, обумовлена наявністю гнота у центрі електрода. Форма півсфери визначається електричним режимом, електричним опором тіла електрода та гнота, складом металу і шлаку та іншими факторами. Загальний вигляд робочого торця електрода з гнотом, що пройшов нагрівання до 3900…4000 °С і природне охолодження до кімнатної температури, представлено на рис. 5. Від торця електрода з гнотом було відібрано чотири зразки за схемою, представленою на рис. 6. Температурна залежність ПЕО цих зразків була визначена на спеціалізованому устаткуванні. Результати випробувань представлені на рис. 7, з якого видно, що: ПЕО горизонтальних зразків (1Г і 2Г) і крайнього вертикального (1В) практично однакові, що свідчить про високий сту-

*Склад гнота та розподіл компонентів гнота в тілі електрода в статті не надається.

пінь ізотропності за цим показником у гнотовому графітованому електроді; вертикальний зразок 2В має питомий електричний опір суттєво менший (у середньому на 12 %) і практично незмінний, ніж решта. Це пояснюється тим, що елементи з низькою роботою виходу електронів, що перейшли в результаті дифузії з гнота в тіло електрода, збереглися в центральній зоні електрода у більшій кількості, ніж у крайньому зразку 1В. Збіднення зразка 1В зазначеними елементами відбулося також в результаті дифузії при охолодженні темплета до кімнатної температури.

Результати застосування гнотових електродів на промислових печах постійного струму. Наведені вище розрахункові, експериментальні і практичні дані переконливо свідчать про явні енергетичні та технологічні переваги гнотової дуги.

Перші промислові дослідження гнотових електродів були проведені на 12-тонній печі постійного струму типу ДСП ПС-12. В якості шихти використані відходи 70FeSiMn, тобто порівняно простої, однорідної шихти. До задач цих випробувань входили: визначення техніко-економічних показників на плавках із монолітними і гнотовими електродами на штатних режимах, на коротких та довгих дугах, на знижених і підвищених напругах дуг, визначення довжини дуг до розриву і т. ін. Як приклад, на рис. 8 показані узагальнені дані по питомій витраті активної електроенергії для монолітних ($М_1$ і $М_2$) електродів, ніпелів (Н), порожнього електрода (П), гнотових електродів ($Г_1$, $Г_2$ і $Г_6$) на серійних режимах.

Із рис. 8 слідує, що незалежно від складу гнотів ($Г_1$, $Г_2$ і $Г_6$) гнотві електроди забезпечують меншу витрату електроенергії, ніж монолітні, порожні та ніпель.

Підсумкові дані по використанню гнотових електродів в порівнянні з монолітними при переплаві та рафінуванні 70FeSiMn на 12-тонній ДСП ПС викладені у роботах [10, 11] і є такі: стабільна дуга у широкому діапазоні змін електричних режимів та довжини дуги; економія активної електроенергії до 10 %; зниження реактивної потужності до 23 %; збільшення продуктивності печі до 12 %.

Ці результати послужили переконливою підставою використовувати гнотові електроди для переплаву на печі ДСП ПС-12 складнішої, багато фракційної, важкої шихти. Такою шихтою був каталізатор — продукт очищення нафти. Основу його становить Al_2O_3. У каталізаторі міститься також велика кількість нікелю, молібдену (по 10…12 % кожного елементу), ванадію. Особливістю є високий вміст сірки (до 4…6 %), та високий залишковий вміст нафтопродуктів. Основна мета

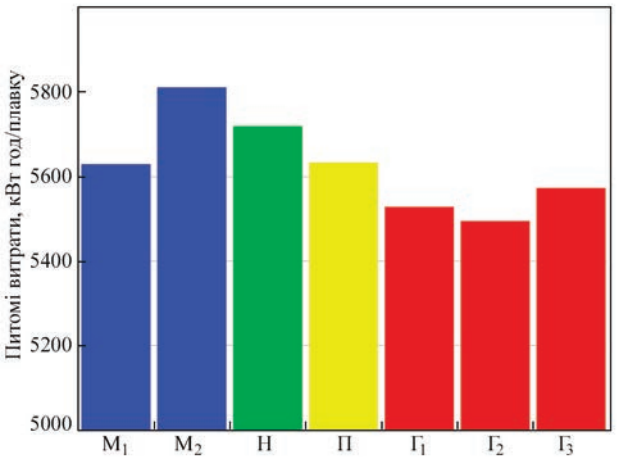


Рис. 8. Питомі витрати активної електроенергії на плавках по серійному режиму з використанням монолітних (М) електродів, полого (П), ніпельної частини (Н) та гнотових електродів ($Г_1$, $Г_2$, $Г_6$)

переплаву цього матеріалу полягала в тому, щоб максимально отримати молібден і нікель (зливки), а також отримати шлак з високим вмістом V_2O_5 (більше ніж 12 %) для виробництва 50 % FeV. Попередня підготовка каталізатора перед плавкою не проводилася, що зумовлювало вкрай нестабільний електричний та технологічний режими і, як наслідок, техніко-економічні показники плавки. На цьому тлі перевірка ефективності роботи гнотових електродів представляла великий інтерес. Робота включала три етапи.

Етап 1. Переплав каталізатора з отриманням ванадієвмісного шлаку і металевої фази (зливків), що містить Ni і Mo.

Етап 2. Рафінування зливків і отримання продукту з максимально високим вмістом Ni та Mo.

Етап 3. Отримання феровандію.

В якості приклада на рис. 9 показані порівняльні результати переплаву каталізатора на монолітних і гнотових електродах складів $Г_2$ і $Г_{11}$.

З рис. 9 випливає, що продуктивність печі при використанні гнотових електродів зростає на 25,6 %, зниження угару Ni, Mo, Fe складає до 9 %, економія електроенергії до 30 % в залежності від складу гнотів.

Етап 2. При переплаві металевої фази застосування гнотових електродів забезпечило збільшення продуктивності печі на 9,6 %, зниження угару нікелю і молібдену на 10,3 % та економію електроенергії на 2,8 %.

Аналогічні результати були отримані при виплавці 50 % FeV: зріст продуктивності на 4,2 %, вилучення ванадію з шлаку збільшилося на 17,4 % і економія електроенергії склала 7,1 %.

Насамперед ці дані свідчать про те, що електрод з гнотом на всіх стадіях переплаву каталі-

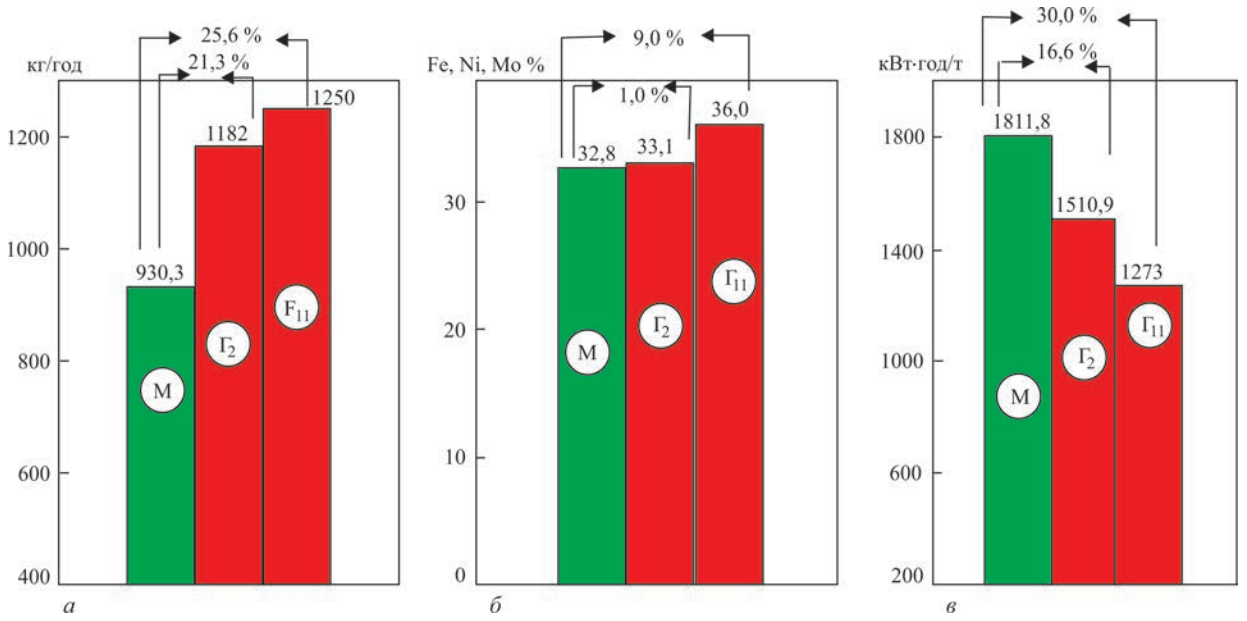


Рис. 9. Продуктивність печі (*а*), вихід металевої фази (зниження угару Fe, Ni, Mo), % (*б*) і витрата електроенергії (*в*) при переплаві каталізатора із застосуванням монолітних (М) та гнотових ($Г_2$ і $Г_{11}$) електродів

затора та його продуктів мають суттєві переваги порівняно з монолітними електродами.

Істотною перевагою гнотових електродів є також те, що під час їх використання розбіг часу плавлення зменшується в 2,0…2,5 рази, тобто забезпечується висока стабільність електричних режимів і теплових умов та ККД печі.

Як зазначалося, важливою відмінністю гнотових електродів є те, що під час плавлення робочий кінець такого електрода завжди має форму увігнутої півсфери, незалежно від складу гнота та електричних режимів. Ця півсфера обумовлює наявність закритої і відкритої частин дуги, довжину яких можна регулювати. Це зумовлює два основних технологічні чинники. По-перше, вона може сконцентрувати до 50 % потужності дуги. Це в поєднанні з високою стабільністю довгих дуг на гнотових електродах забезпечує ефективне розплавлення великогабаритної шихти, менше число обривів дуг при проплавленні колодязів та ін. По-друге, припускаємо, що має знизитися на 20...30 % витрата вогнетривів, зменшитися кількості ремонтів печі і зрости її загальна продуктивність.

Підтверджено також, що гнотова дуга обумовлює зниження рівня шуму при роботі ДСП ПС-12 на 10…12 %. Більш детально результати використання гнотів на печах постійного струму викладені в роботах [7, 8, 10, 11] і у зведеній табл. 4.

Результати застосування гнотових електродів на промислових печах змінного струму. На даний час у світі експлуатуються близько 1200 електродугових сталеплавильних печей, у т.ч. 200 печей постійного і 1000 печей змінного струму. В тому числі найбільш розповсюджені промислові печі ємністю від 6 до 50 т (старі печі) і 100…180-тонні печі надвисокої потужності, які встановлені в останній час у різних країнах Європи, Азії, Америки. Тому великий інтерес представляє можливість застосування гнотових електродів на печах змінного струму. Перші такі плавки були проведені на промисловій трифазній 6-тонній печі типу ДС-6Н1.

Переплаву піддавали відходи абразивної зачистки швидкорізальних сталей і жароміцних сплавів з великим обрізом вуглецевих сталей та шарикопідшипникових ШХ15. В процесі робіт були випробувані електроди з гнотами п’яти складів ($Г_{16}$, $Г_{18}$, $Г_{19}$, $Г_{20}$, $Г_{21}$). Плавки проводили з різними поєднаннями гнотових і монолітних електродів, що одночасно працюють в печі: три гнотових; два гнотових і один монолітний; один гнотовий і два монолітних.

Для адекватного порівняння результатів плавки проводили на штатних електричних режимах з фіксацією показників струму, напруги дуги та інших параметрів.

Як і в разі печей постійного струму відразу була відзначена висока стабільність всіх показників електричного режиму на печі ДС-6Н1. Було встановлено, що: час стабілізації дуги від першого міжфазного замикання до безперервного горіння у гнотових електродів в 1,75…5,40 рази менше, ніж у монолітних; час частих розривів дуги у гнотових електродів в 3…10 разів менше, ніж у монолітних.

Ці фактори обумовлюють швидку стабілізацію електричного режиму плавки, швидке формування колодязів і ефективне плавлення шихти. Наслідком цього є також зниження частоти і сили кидків струму в первинну мережу, що покращує якість електроенергії, забезпечуючи більш стійку

Таблиця 4. Основні техніко-економічні показники роботи промислових дугових печей постійного і змінного струму з гнотовими електродами*

	Показники плавки	12-тонна ДСП ПС, електрод діаметром 350 мм	6-тонна ДСП, електрод діаметром 3×300 мм	50-тонна ДСП, електрод діаметром 3×508 мм
ЕНЕРГЕТИКА	Стабільність дуги	Висока	Висока	Висока
	Реактивна потужність	До 23 %	–	–
	Збільшення cosφ	З 0,88 до 0,94	З 0,81…0,86 до 0,91…0,94	–
	Зниження часу від першого короткого замикання до стійкого горіння дуги	В 2,4…4,8 рази	В 2,75…5,4 рази	–
	Зниження часу стабілізації дуги на колодязях і при розплавленні шихти	В 1,8...2,6 рази	В 2,3...3,8 рази	В 2,0...2,5 рази
	Зменшення частоти та сили кидків у первинну мережу	Значно	Значно	Значно
	Зменшення коефіцієнтів гармонік струму при проплавленні колодязів і на рідкому металі	–	З 0,65…0,59 до 0,28…0,09	З 0,9; 3,4; 1,1 до 0,3; 0,2; 0,3 відповідно
	Зменшення діапазону розкиду струмів по фазах у період проплавлення колодязів і розплавлення шихти	–	На 25...40 %	На 30…50 %
	Спотворення синусоїдальних кривих струму і напруги в основні періоди плавки	–	Значно менше	Значно менше
	Зменшення діапазону коливань напруги і струму	Напруги на 15 %, струму на 31 %	–	–
ТЕХНОЛОГІЯ	Зниження питомої витрати активної електроенергії (в середньому), кВт·год/т (%)	16,6…30,0 %	В середьому на 10 %	7…14 %
	Скорочення часу розкиду плавок (підвищення стабільності)	2,0…2,5	1,5…2,0	2,0…2,5
	Підвищення продуктивності печі, кг/год	До 25 %	На 23 %	На 18…22 %
	Зниження угару легуючих елементів (Mo, Ni та ін.)	До 10,3 %	–	–
	Зниження загального угару шихти	До 3 %	До 2…3 %	До 3,5 %
	Зниження питомої витрати гнотових електродів марки ЕГ (в середньому), кг/т	–	На 18 %	На 16 %
МЕТАЛУРГІЯ	Зниження вмісту азоту в сталі (в середньому)	–	На 15 %	На 19 %
ЕКОЛОГІЯ	Зниження рівня шуму печі	На 7…10 %	На 8…10 %	На 7…10 %
	Зниження кількості викидів пилу та газів	На 8…12 %	На 7…12 %	На 10…15 %

*Порівняння ведеться з монолітними електродами.

роботу таких потужних споживачів електроенергії, як сусідні печі, агрегати для позапічної обробки, прокатні стани та ін.

Більш детально результати експериментальних плавок на печі ДС-6Н1 викладені в роботах [12, 13] та зведеній табл. 4.

Далі експериментальні роботи проводили на 50-тонній печі трифазного змінного струму типу ДСВ-50, на якій застосовуються графітовані електроди діаметром 508 мм.

Програма робіт включала оцінку впливу масштабного фактора на техніко-економічні показники 6- та 50-тонної ДСП, роботу печі у безперервному режимі (плавка на плавку) протягом 8 діб, особливості робіт печі на довгих дугах, контроль параметрів електричних і технологічних режимів плавки і т. ін. Для цього були виготовлені 24 електроди діаметром 508 мм з гнотовими вставками чотирьох складів ($Г_{18}$, $Г_{22}$, $Г_{23}$, $Г_{27}$). Для коректного порівняння результатів плавки проводили на штатних електричних режимах. Проводилися також записи осцилограм струму і напруги, частина яких виконана на довгих дугах та знижених струмах. Всього із застосуванням гнотових електродів було виплавлено 1968 т вуглецевих, низьколегованих високоміцних конструкційних та легованих інструментальних сталей.

Отримані результати переконливо свідчать про високу ефективність застосування гнотових електродів при виплавці всього сортаменту конструкційних і інструментальних сталей як на штатних,

так і дослідних режимах. Ці результати викладені у роботі [9] та зведеній табл. 4.

Висновки

1. Зазначено, що в останні десятиліття світове виробництво сталі безперервно зростало і впритул наблизилося до позначки 2 млрд т у 2021 р. Це у 2,86 рази більше, ніж у 1970 р. (0,7 млрд т). Близько 30 % сталі виробляється в дугових печах змінного та постійного струму. До кінця десятиліття цей показник зросте до 40 %. При цьому велика увага приділяється зеленим технологіям та застосуванню водню замість вуглецю.

2. Встановлено, що рівні довжини дуг гнотового і монолітного електродів забезпечуються при напрузі на дузі гнотових електродів орієнтовно в два рази меншій, ніж на дузі монолітних електродів при рівних струмах.

3. Дуга гнотового електрода завжди стабільна, розосереджена, не мігрує по торцю електрода і має значно більші розміри, ніж дуга монолітного електрода. Тому всі питомі показники (густина електричного струму, потужність) дуги гнотового електрода значно нижчі, ніж у дуги монолітного.

4. Вперше показано, що падіння напруги на катодній плямі дуги гнотового електрода в 2...3 рази менше, ніж на катодній плямі дуги монолітного.

5. Встановлено, що при рівних напругах на дугах (гнотового та монолітного електродів) довжина дуги гнотового електрода в середньому у 1,5 рази більша, ніж монолітного.

6. Встановлено, що падіння напруги на анодних плямах гнотового і монолітного електродів приблизно однакові.

7. Струм емітерів, що містяться у гноті, може становити 25...43 % робочого струму плавки.

8. До температури 1200...2500 °С питомий електричний опір гнотів завжди вище, ніж електрода. Після діапазону 1200...2500 °С ПЕО гнотів стає рівним або менше, ніж тіла електрода. Цей діапазон температур є суто орієнтовним, оскільки ПЕО залежить від складу гнота, завершеності процесів взаємної дифузії в системі гніт–електрод, фактичним станом фізико-хімічних процесів у цій системі тощо.

9. Показано, що взаємна дифузія компонентів у системі гніт–електрод підвищує ізотропність ПЕО цієї системи.

10. Гнотові графітовані електроди забезпечують високу стабільність дуги і покращення всіх основних енергетичних, технологічних та металургійних показників роботи дугових сталеплавильних печей.

11. Гнотові електроди забезпечують зниження рівня шуму печі на 7…10 % і викидів пилу і газів в атмосферу на 7…15 %.

12. Ефективність застосування гнотових електродів не залежить від конструкції дугової печі, від роду струму (постійного або змінного), а також ємності печі.

13. Виробництво гнотових електродів не вимагає значних капітальних витрат і може бути організовано або на підприємстві-виробнику сталі, або на підприємстві-виробнику графітованих електродів.

Список літератури

1. Дюдкин Д.А., Киселенко В.В. (2008) *Производство стали*. Т. 1 Москва, Теплотехник.
2. (2013) *«Steeltime» — информационный портал о черной и цветной металлургии*.
3. Белковский А.Г., Кац Я.Л., Криснянский М.В. (2012) Современное состояние и тенденции развития технологии производства стали в ДСП и их конструкций. *Сталеплавильное производство*, **8**, 15–18.
4. Грищенко С.Г., Грановский В.К. (2015) Металлургия мира и Украины в 2015 г.: Проблемы и перспективы. *Междунар. научно-техн. конф., Нац. металлург. академия Украины, Днепропетровск, Украина, 9–11 декабря, 2015*, сс. 23–26.
5. *Анализ рынка и доли рынка графитовых электродов — тенденции роста и прогнозы (2024–2029) «Mordor-Intelligence»*.
6. Панов Е.Н., Педченко А.Ю. (2014) Анализ развития печей графитирования Кастнера в условиях потребностей современного рынка. *Технологический аудит и резервы производства*, 4(**1**), 57–60.
7. Патон Б.Е., Лакомский В.И., Галинич В.И., Мищенко Д.Д. (2011) Фитильные электроды электродуговых печей. *Черные металлы*, **5**, 13–15.
8. Bogachenko A.G., Mischenko D.D., Braginets V.I. et al. (2016) Cored graphitized electrodes. Electric arc furnaces of direct current (EAF DC). Saving of electric power. *Proc. of Medovar Memorial Symp., 7–10 June, Kyiv, Ukraine, 2016*, pp. 185–193.
9. Богаченко О.Г., Черняков А.В., Гончаров І.О. (2024) Результати застосування графітованих гнотових електродів на 50-тонній дуговій сталеплавильній печі змінного струму типу ДСВ-50. *Сучасна електрометалургія*, **1**, 32–39. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.01.04
10. Bogachenko A.G., Mishchenko D.D., Goncharov I.O (2023) Efficiency of using cored graphitized electrodes on electric arc furnaces of direct current. *Sciendo*, **1**, 82–97.
11. Богаченко О.Г., Міщенко Д.Д., Гончаров І.О. та ін. (2023) Застосування графітованих гнотових електродів на дугових сталеплавильних печах постійного струму. *Сучасна електрометалургія*, **1**, 53–61. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2023.01.07
12. Патон Б.Є., Богаченко О.Г., Кійко С.Г. та ін. (2021) Досвід застосування графітованих гнотових електродів на промисловій дуговій сталеплавильній печі змінного струму. *Сучасна електрометалургія*, **1**, 48–53. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2021.01.06
13. Bogachenko A.G., Sidorenko L.A., Goncharov I.O. et al. (2023) Technical-economic indices of operation of AC steel-making furnace with application of cored electrodes. *The Paton Welding J.*, **4**, 54–59. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2023.04.07

References

1. Dyudkin, D.A., Kisilenko, V.V. (2008) *Steel-making.*Vol. 1. Moscow, Teplotekhnik [in Russian].
2. (2013) «*Steeltime*» *— Information portal about ferrous and nonferrous metallurgy.*

3. Belkovsky, A.G., Kats, Ya.L., Krisnyanskiy, M.V. (2012) State-of-the-art and trends of development of steel-making technology in arc steel-making furnaces and their design. *Staleplavilnoe Proizvodstvo,* **8**, 15–18 [in Russian].
4. Grishchenko, S.G., Granovsky, V.K. (2015) Metallurgy of the world and Ukraine in 2015. Problems and prospects. In: *Proc. of Int. Sci.-Tekh. Conf., National Metallurg. Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine, 9–11 December, 2015*, 23–26 [in Russian].
5. *Analysis of market and market share of graphitized electrodes — Tendencies of growth and forecasting (2024–2029)* «*Mordor-Intelligence*».
6. Panov, E.N., Pedchenko, A.Yu. (2014) Analysis of development of Kastner graphitization furnaces under the conditions of modern market demands. *Tekhnologicheskii Audit i Reservy Proizvodstva,* 4(**1**), 57–60 [in Russian].
7. Paton, B.E., Lakomsky, V.I., Galinich, V.I., Mishchenko D.D. (2011) Cored electrodes of electric arc furnaces. *Chyornye Metally,* **5**, 13–15 [in Russian].
8. Bogachenko, A.G., Mishchenko, D.D., Braginets, V.I. et al. (2016) Cored graphitized electrodes. Electric arc furnaces of direct current (EAF DC). Saving of electric power. In: *Proc. of Mevovar Memorial Symp., 7–10 June, Kyiv, Ukraine, 2016*, 185–193 [in Russian].
9. Bogachenko, O.G., Chernyakov, A.V., Goncharov, I.O. et al. (2024) Application of graphitized cored electrodes in 50 ton steel melting AC arc furnace of DSV-50 type. *Suchasna Elektrometal.*, **1**, 32–39 [in Ukrainian]. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.01.04
10. Bogachenko, A.G., Mishchenko, D.D., Goncharov, I.O. (2023) Efficiency of using cored graphitized electrodes on electric arc furnaces of direct current. *Sciendo,* **1,** 82–97.
11. Bogachenko, O.G., Mishchenko, D.D., Honcharov, I.O. et al. (2023) Application of graphitized wick electrodes in DC arc steel furnaces. *Suchasna Elektrometal.,* **1,** 53–61 [in Ukrainian]. DOI: https://org/10.37434/ sem2023.01.07
12. Paton, B.E., Bogachenko, O.G., Kyiko, S.G. et al. (2021) Experience of application of graphitized wick electrodes in industrial steel-making AC furnace. *Suchasna Elektrometal.,* **1,** 48–3 [in Ukrainian]. DOI: https://org.37434/sem/2021.01.06
13. Bogachenko, A.G., Sidorenko, L.A., Goncharov, I.O. et al. (2023) Technical-economic indices of operation of AC steel-making furnace with application of cored electrodes. *The Paton Welding J.,* **4**, 54–59. DOI: https://org/10.37434/tpwj2023.04

COMPOSITE CORED GRAPHITIZED ELECTRODES FOR INDUSTRIAL DC AND AC STEEL-MELTING FURNACES

O.G. Bogachenko[1], D.D. Mishchenko[1], I.O. Goncharov[1], I.O. Neilo[1], M.M. Gasik[2], S.G. Kiiko[3], I.M. Logozinskyi[3], K.M. Gorban[3]
[1]E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: stemet@ukr.net
[2]Aalto University, Espoo, Finland. E-mail: michael.gasik@aalto.fi
[3]PJSC «Dniprospetsstal». 81 Pivdenne Highway, 69000, Zaporizhzhya, Ukraine

The paper presents summary data based on the results of laboratory studies and comprehensive industrial trials of a fundamentally new type of product in electrometallurgy — cores of graphitized electrodes developed at PWI, Ukraine, for dc and ac arc steel-melting furnaces of up to 50 t capacity. It is shown that during the last decade the world production of steel has increased continuously, getting very close to 2 bln tons per year. Approximately 30 % of this volume is produced in arc furnaces, and by the end of this decade it will reach 40 %. It is shown that the cored electrode arc has much lower specific current and power values in all the sections (cathode, column, anode) than the monolithic electrode arc. It was found that voltage drop in the core cathode spot is 2.3...3.3 times smaller than in the monolithic electrode. Cored electrodes improve all the technical-economic characteristics of operation of DC and AC steel-melting furnaces. 13 Ref., 4 Tabl., 9 Fig.

Keywords: arc furnaces, graphitized electrodes, geometrical and power parameters of the arc, electrode work function, specific power, specific electrical resistance

Отримано 29.04.2024
Отримано у переглянутому вигляді 14.05.2024
Прийнято 07.06.2024

УДК 621.791.053 DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.07

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІДУ ТИТАНУ Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr ТА ЙОГО ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ

С.В. Ахонін, В.Ю. Білоус, А.Ю. Северин, Р.В. Селін, І.К. Петриченко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Малевича, 11. E-mail: titan.paton@gmail.com

Визначено вплив пічного відпалу на структуру литого металу зливків діаметром 200 мм інтерметалідного титанового сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, отриманого способом електронно-променевої плавки, та його зварних з'єднань, виконаних способом електронно-променевого зварювання. Встановлено, що метал ЕПП, отриманий зі зливків діаметром 200 мм, задовільно зварюється при умовах застосування таких додаткових технологічних прийомів, як попередній підігрів і локальна термічна обробка. Показано, що відпал при температурі 1260 °С протягом 10 год призвів до формування однорідної мікроструктури в основному металі, ЗТВ і металі шва, розпаду дуплексної структури і відсутності ділянок з двофазною ($\gamma+\alpha_2$)-ламельною структурою. Міцність зварних з'єднань при кімнатній температурі після відпалу становить 746 МПа або 98 % від міцності основного металу. Бібліогр. 33, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: алюмінід титану, електронно-променеве зварювання, зварні з'єднання, дуплексна структура, ламельна структура, міцність

Вступ. Інтерметалідні сплави на основі системи Ti–Al мають високі показники жароміцних властивостей і призначені для роботи в різних конструкціях при температурах 600…900 °С [1, 2]. В таких сплавах утворюються дві інтерметалідні фази: α_2-фаза (Ti_3Al), яка має ГЩУ кристалічну решітку, і γ-фаза (TiAl), яка має впорядковану тетрагонально-викривлену гранецентровану решітку. Гамма-сплави поділяють на дві великі групи: однофазні γ-сплави з вмістом алюмінію 50…52 мол. % та двофазні ($\alpha_2+\gamma$)-сплави з вмістом 42…49 мол. % алюмінію. Найбільш поширені легуючі елементи в таких сплавах — Nb, Cr, Mo, Zr, Mn, W [3–6]. Гамма-сплави вважаються найбільш перспективними матеріалами для авіакосмічної і двигунобудівної областей [7–11].

Перспективи застосування інтерметалідів ґрунтуються на таких особливостях інтерметалідів: інтерметаліди зберігають свою міцність до високих температур [12–14]; модуль пружності інтерметалідів менш інтенсивно знижується з підвищенням температури, ніж промислових жароміцних сплавів; коефіцієнт самодифузії в інтерметалідах на кілька порядків нижче, ніж в невпорядкованих сплавах, при порівнянних температурах, що позначається на меншій швидкості повзучості [15, 16].

Використання сплавів на основі інтерметалідів титану для виготовлення лопаток турбін, а також деталей гарячого газового тракту, таких як камери згоряння, дифузори, вихлопні системи, дозволить підвищити робочу температуру газотурбінних двигунів (ГТД) на 100…150 °С, зменшити вагу та підвищити ресурс двигуна. В Україні в сучасних умовах існує велика потреба в отриманні і застосуванні такого класу матеріалів для авіаційного та енергетичного машинобудування [16].

Основні завдання, які необхідно вирішити при розробці конструкційних матеріалів на основі інтерметалідів, це підвищення низькотемпературної пластичності та в'язкості руйнування [18].

Для отримання сплавів на основі алюмінідів титану перспективним є використання електронно-променевої плавки (ЕПП), яка дозволяє за рахунок поділу процесу плавки заготовки і кристалізації зливка мінімізувати процеси ліквації при твердінні зливка, отримати якісні гомогенні зливки з дрібнозернистою структурою, та видалити включення високої і низької щільності, що дуже важливо для отримання зливків відповідального призначення [17, 18].

Також важливою проблемою, що впливає на можливість застосування сплавів на основі алюмінідів титану, є їх здатність до зварювання. Термічний цикл електронно-променевого (ЕПЗ) та аргонодугового зварювання (АДЗ) призводить до утворення в з'єднаннях холодних тріщин [19]. Для запобігання утворенню тріщин необхідно застосування додаткових технологічних прийомів — локальної термічної обробки (ЛТО), попереднього підігріву, відпалу після зварювання [20–24]. Маловивченим питанням також є вплив термічної обробки на властивості зварних з'єднань, виконаних ЕПЗ з ЛТО.

Метою цієї роботи є визначення впливу пічного відпалу на структуру основного металу інтерметалідного титанового сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, отриманого способом ЕПП, та його зварних з'єднань, виконаних способом електронно-променевого зварювання.

С.В. Ахонін — http://orcid.org/0000-0002-7746-2946, В.Ю. Білоус — http://orcid.org/0000-0002-0082-8030,
А.Ю. Северин — https://orcid.org/0000-0003-4768-2361, Р.В. Селін — http://orcid.org/0000-0002-2990-1131

© С.В. Ахонін, В.Ю. Білоус, А.Ю. Северін, Р.В. Селін, І.К. Петриченко, 2024

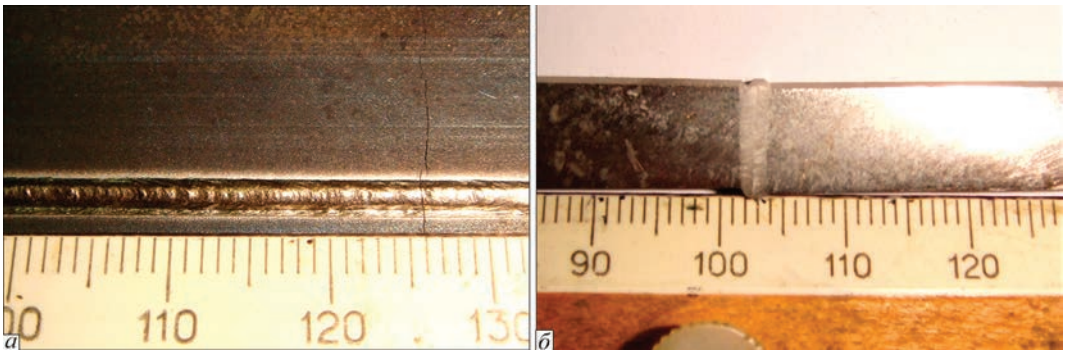


Рис. 1. Зварне з'єднання сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконане ЕПЗ без застосування попереднього підігріву і ЛТО (*а*) та в стані після ЛТО (*б*): $I_п$ = 90 мА (*а*), $V_{зв}$ = 7 мм/с (*а*, *б*), температура ЛТО 750 °С, 10 хв (*б*)

Матеріали та методи досліджень. Виплавку експериментальних зливків діаметром 200 мм сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr здійснювали на багатоцільовій лабораторній електронно-променевій установці УЕ-121.

Дослідження структури зразків сплавів на основі алюмініду титану здійснювали на оптичному мікроскопі «Neophot-32» при різних збільшеннях. Фотографії мікроструктур отримані за допомогою цифрової фотокамери С-3000 фірми «OLYMPUS».

ЕПЗ проводили на модернізованій зварювальній установці УЛ-144, оснащеної джерелом живлення ЕЛА 60/60, зварювальною гарматою ЦФ-19 і приладом керування променем СУ-220 [25].

ЕПЗ дозволяє застосування таких додаткових технологічних прийомів, як попередній підігрів і післязварювальна локальна термічна обробка безпосередньо в вакуумній камері, що запобігає окисленню та насиченню газовими домішками металу шва та зони термічного впливу (ЗТВ) [26–28]. Для встановлення здатності до зварювання зразків з металу на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr виконували зварювання зразків розмірами 120×60×8 мм. Для електронно-променевого зварювання заготовки для зразків вирізали з литого зливка діаметром 200 мм. Зразки стикових з'єднань збирали без зазору і розкриття кромок.

Однією з переваг технології електронно-променевого зварювання стосовно титану і сплавів на його основі, крім забезпечення надійного захисту зварних з'єднань, є можливість здійснення локального підігріву і подальшої термічної обробки у вакуумній камері [29]. Попередній підігрів зварних з'єднань досить ефективний технологічний прийом, який використовують при зварюванні високоміцних титанових сплавів для попередження утворення холодних тріщин [26, 30].

Параметри ЕПЗ: швидкість — 7 мм/с; струм — 80 мА. Температура попереднього підігріву зразків становила 400 °С, температура післязварювальної ЛТО в вакуумній камері — 900 °С. Застосування попереднього підігріву та локальної електронно-променевої термообробки дозволило отримати якісні зварні з'єднання без тріщин. Температури попереднього підігріву 400 °С та післязварювальної ЛТО в вакуумній камері 900 °С обрано згідно з досвіду зварювання сплаву на основі алюмініду титану 47XD [31].

Зварні з'єднання сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, що виконані без ЛТО, схильні до утворення холодних тріщин (рис. 1, *а*). При застосуванні таких додаткових технологічних прийомів, як попередній підігрів і ЛТО, метал алюмініду титануTi–28Al–7Nb–2Mo–2Cr зварюється задовільно. Формування швів при ЕПЗ алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr з попереднім підігрівом і ЛТО добре, підрізів, пор та тріщин не утворюється.

Приклад поперечного макрошліфа зварного з'єднання сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконаного ЕПЗ з попереднім підігрівом і післязварювальної ЛТО приведено на рис. 1, *б*. Встановлено: ширина шва зверху — 2,2 мм, з оборотної сторони — 1,8 мм, висота підсилення зверху — 0,5 мм та з оборотної сторони — 0,8 мм. Формування швів при ЕПЗ з попереднім підігрівом і післязварювальної ЛТО добре, підрізів, пор та тріщин не виявлено.

Структура основного металу сплаву на основі алюмініду титану системи Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr. Інтерметалід γ-TiAl, на основі якого отримано дослідний інтерметалідний сплав Ti–28Al–7Nb–2Cr–2Mo, має впорядковану тетрагонально викривлену гранецентровану структуру L10, в якій площини, заповнені атомами титану, чергуються з площинами, зайнятими атомами алюмінію [32]. Область гомогенності цього інтерметаліду у системі Ti–Al досить велика [33].

Мікроструктура основного металу інтерметалідного сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr показана на рис. 2. У середній зоні зливка литий метал відрізняється тим, що лінійна фаза — це впорядкована кубічна B2-фаза, яка утворює сітчасту структуру з різною величиною сіток від 30 до 100 мкм (рис. 2, *а*), іноді на тлі ламелярної структури (рис. 2, *б*) з двійникуван-

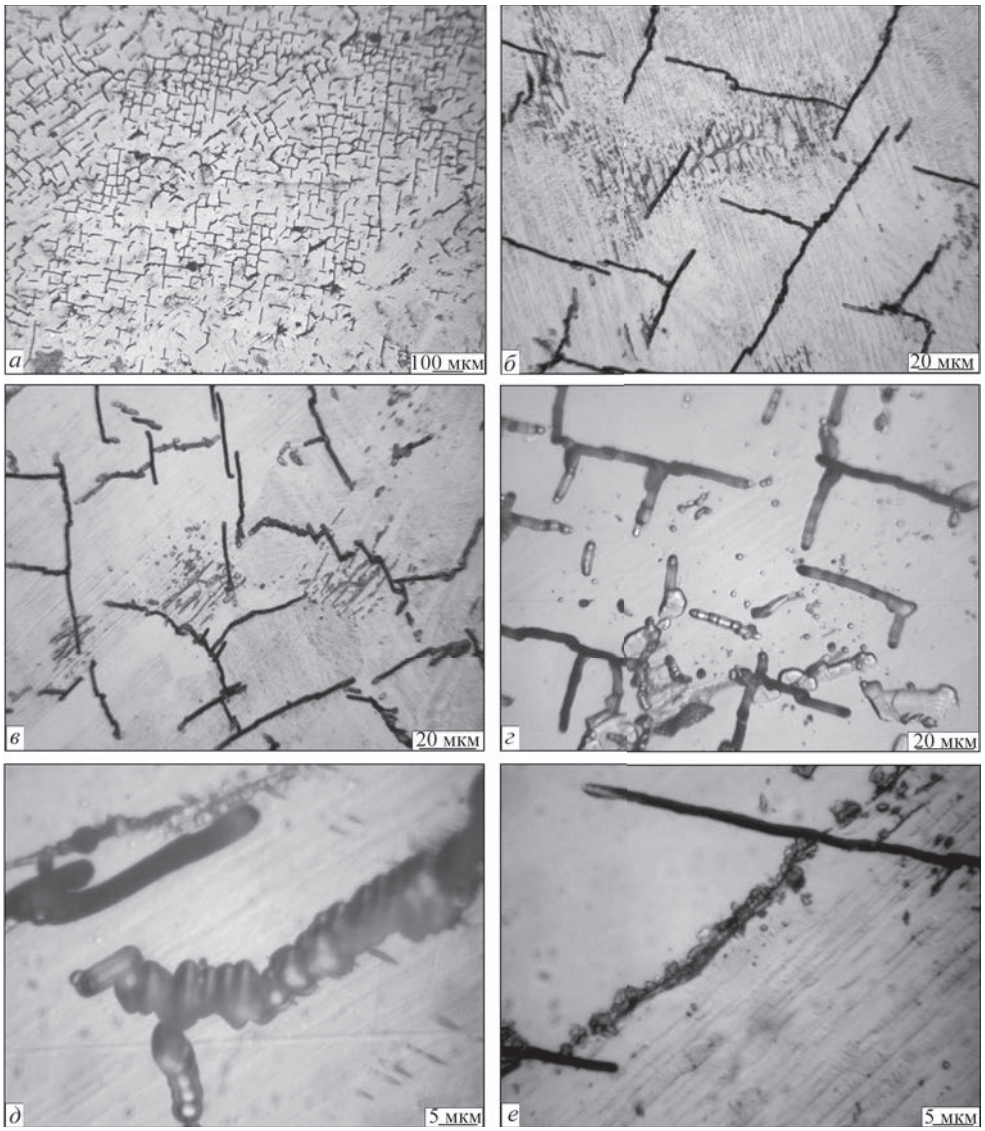


Рис. 2. Мікроструктура основного металу сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr

ням ламелей (рис. 2, *е*). Місцями спостерігається світла фаза, яка містить інші частинки (рис. 2, *б*). Фаза, що утворює сітчасту структуру, включає як прямолінійні, так і криволінійні ділянки (рис. 2, *в*) і на фото виглядає темною або світлою (рис. 2, *г*). Часто такі частинки мають поперечну субструктуру (рис. 2, *д*). Дисперсні виділення (ймовірно виділення B2-фази) розташовуються як на фоні матричної фази (рис. 2, *г*), так і декорують інші компоненти структури: границі зерен, ламелей (рис. 2, *в*). Товщина лінійної фази, що утворює сітку, коливається від 1 до 5 мкм (рис. 2, *д*).

Для встановлення впливу додаткової печної термообробки, а саме відпалу, на структуру основного металу алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, частина металу була піддана печному відпалу. Відпал виконували у вакуумній камері, його температура становила 1260 °С, час складав 10 год, охолодження з'єднань відбувалось з піччю. Структура ОМ після відпалу представлена світлою матричною фазою, яка є γ-алюмінідом титану (рис. 3, *а*). На тлі матриці чітко виявляється темна лінійна фаза, що утворює сітку з осередками розміром 50…100 мкм. Товщина елементів лінійної фази становить 1,5…2,5 мкм.

Після відпалу в структурі присутні також дисперсні частинки розміром до 1,0…1,5 мкм, що утворюють скупчення (рис. 3, *б*) у матричній фазі, а також ланцюжки, що декорують інші структурні елементи (границі ламелей та інших частинок) (рис. 3, *в*, *г*). В структурі присутні також відокремлені темні (рис. 3, *г*) і світлі частинки довжиною 2…15 мкм та товщиною близько 2 мкм.

Таким чином, всі структурні елементи, притаманні металу алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr після відпалу, спостерігалися в структурі метала і до відпалу. Істотною відмінністю відпаленого ОМ від не відпаленого є значне зниження частки ламельної структури. Таким чином, в результаті відпалу 1260 °С в основному металі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr відбулося перетворення саме дуплексної структури.

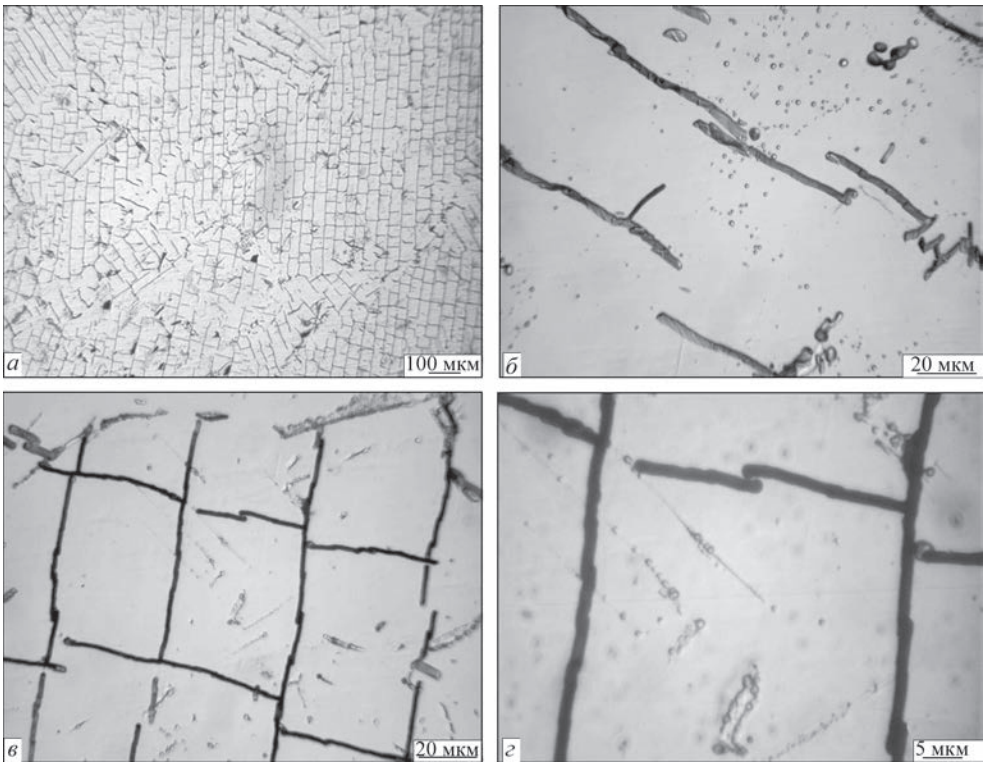


Рис. 3. Мікроструктура основного металу сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr після відпалу 1260 °С

Мікроструктура металу шва. Метал шва, виконаного ЕПЗ з попереднім підігрівом та ЛТО, складається переважно з великих, витягнутих у напрямку тепловідведення зерен. Тільки вздовж осі шва утворюються дрібніші рівноосні зерна розміром 100…200 мкм. Лінійна темна фаза, що утворює сітку, розташовується у вигляді поперечних осі шва смуг у середній по висоті частини шва. Внутрішньозеренна структура металу середньої частини шва складається з невеликих (до 20 мкм) ділянок з ламельною структурою на тлі світлої матричної фази, при цьому товщина ламелей у металі шва близько 1 мкм. Крім того, в структурі присутні лінійні частинки, що утворюють сітку, вони мають довжину

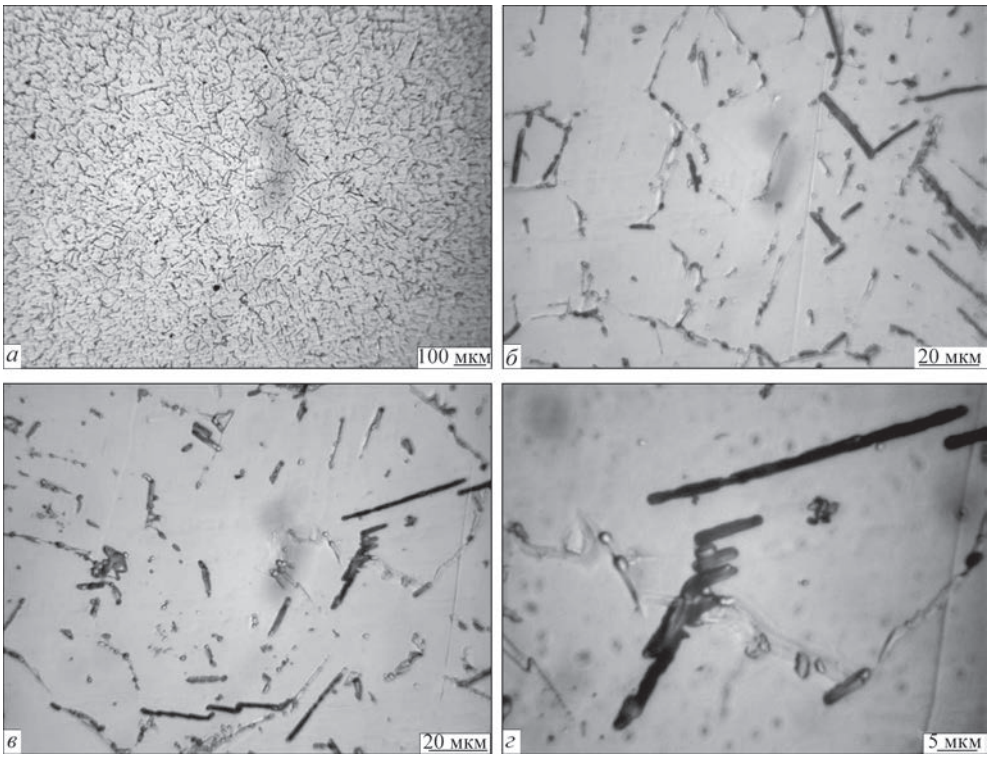


Рис. 4. Мікроструктура металу шва зварного з’єднання сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконаного ЕПЗ, після відпалу 1260 °С

3…80 мкм і товщину 1…3 мкм, бувають однорідними та фрагментованими. На багатьох лінійних частинках концентруються дисперсні фазові виділення, що розташовуються і на тлі матричної фази. У структурі металу шва також присутні мікропори, їх розмір становить 1…2 мкм.

Мікроструктура металу шва після термообробки. У металі шва на тлі світлої матричної фази виявляються лінійні темні та світлі структурні елементи (рис. 4). Темні частинки, переважно прямолінійні, довжиною до 50 мкм, товщиною 1,5…2,5 мкм, розташовуються обсягом зерен (рис. 4, *б*, *в*). Світлі прямолінійні частинки часто декоровані дисперсними виділеннями, вздовж границь зерен можна спостерігати світле окантування (рис. 4, *г*). Дисперсні частинки розміром до 2 мкм присутні як обсягом зерен, так і у вигляді декору границь чи інших структурних елементів. У металі шва присутні мікропори.

У металі шва, виконаного ЕПЗ, після 10-годинного відпалу при 1200 °С як і в основному металі відсутня ламельна структура, яка спостерігалася там до відпалу.

Мікроструктура металу ЗТВ. Мікроструктуру ЗТВ зварного з'єднання алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr на відміну від ОМ в ЗТВ представлено ламельною структурою з невеликою довжиною ламелей до 10 мкм і товщиною близько 1 мкм. Від металу шва метал навколошовної зони відрізняється значно меншою щільністю розташування ділянок із ламельною структурою. Інші структурні складові ЗТВ ідентичні аналогічним елементам структури металу шва за винятком того, що фаза, яка утворює сітчасту структуру, в ЗТВ не утворює поперечних осі шва смуг, а, найімовірніше, успадковує характер розташування утворюючої сітку фази в ОМ.

Мікроструктура металу ЗТВ після відпалу 1260 °С представлена на рис. 5. Аналіз отриманих

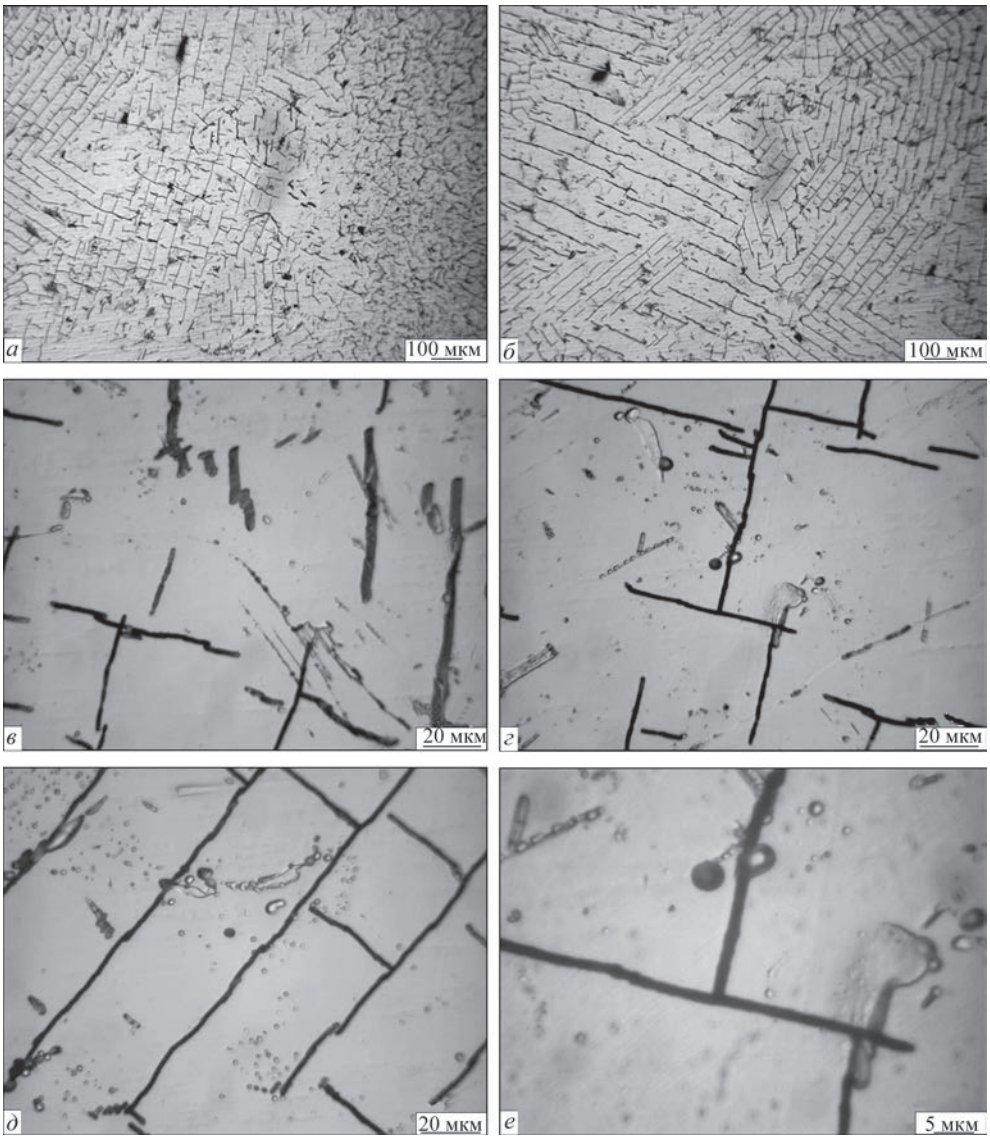


Рис. 5. Мікроструктура металу ЗТВ зварного з'єднання сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконаного ЕПЗ, в стані після відпалу 1260 °С

Механічні властивості основного металу та зварних з'єднань сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконаних ЕПЗ з попереднім підігрівом і ЛТО

Зразок	$\sigma_в$, МПа	σ_{02}, МПа	*KCV*, Дж/см^2
Основний метал	754	570	12,9
Зварне з'єднання ЕПЗ після відпалу 1260 °С 10 год	746	566	9,8

зображень показав, що в ЗТВ, аж до самої зони сплавлення, спостерігається утворення лінійної темної фази сітчастого рисунка, який місцями переходить в полосчастий. Параметри осередків сітки та смуг такі ж, як у ОМ. Товщина лінійної фази становить 1,0…2,5 мкм. В металі ЗТВ зустрічаються і світлі частки довжиною до 20 мкм (рис. 5, *г*, *б*), які часто декоровані дисперсними частинками. Крім того, зустрічаються поодинокі дисперсні частинки та їх скупчення (рис. 5, *д*, *е*).

Таким чином, основна відмінність структури металу ЗТВ зварного з'єднання інтерметалідного сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr після відпалу полягає у відсутності ділянок з ламельною структурою, які були присутні в ЗТВ після зварювання.

Таким чином, проведений 10-годинний відпал електронно-променевого зварного з'єднання інтерметалідного сплаву на основі γ-фази при температурі 1260 °С призвів до формування відносно однорідної мікроструктури в основному металі, ЗТВ і металі шва. Внаслідок відпалу в металі всіх зон зварного з'єднання стався розпад дуплексної ламельної структури. В металі всіх ділянок зварного з'єднання практично відсутні ділянки з ламельною структурою.

Отримані механічні властивості зварних з'єднань сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr дозволили зробити висновок, що при 20 °С міцність зварних з'єднань після відпалу 1260 °С знаходиться на рівні 746 МПа або 98 % від міцності основного металу (таблиця). Значення показників ударної в'язкості знаходяться на рівні 9…13 Дж/см^2.

Таким чином, литий метал зливків на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, отриманий способом ЕПП задовільно зварюється ЕПЗ при застосуванні попереднього підігріву та ЛТО. Після 10-годинного відпалу основного металу і зварного з'єднання інтерметалідного сплаву при температурі 1260 °С в основному металі, в металі шва і ЗТВ сформувалася відносно однорідна мікроструктура. Внаслідок відпалу в металі всіх зон зварного з'єднання стався розпад дуплексної ламельної структури. Взагалі максимальна в'язкість руйнування характерна для сплавів з ламельною структурою, але після проведеної термообробки зварні з'єднання мають показники міцності при кімнатній температурі на рівні основного метала. В металі всіх ділянок зварного з'єднання практично відсутні ділянки з ламельною структурою.

Висновки

1. Метал, отриманий з зливків на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo задовільно зварюється ЕПЗ при умовах застосування таких додаткових технологічних прийомів, як попередній підігрів і ЛТО. Формування швів при ЕПЗ з попереднім підігрівом та післязварювальної ЛТО добре, підрізів, пор та тріщин не виявлено.

2. Внутрішньозеренна структура металу шва після АДЗ та ЕПЗ з ЛТО відрізняється від структури основного металу. Так, при ЕПЗ вона складається з невеликих (до 20 мкм) ділянок з ($\gamma+\alpha_2$)-ламельною структурою на тлі світлої матричної γ-фази з сіткою з лінійніх частинок довжиною 3…80 мкм і товщиною 1…3 мкм, при АДЗ — з однофазної γ-структури, що чергується з ділянками двофазної ($\gamma+\alpha_2$)-ламельної структури розміром до 50 мкм.

3. Відпал зварного з'єднання сплаву Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr, виконаного ЕПЗ, при температурі 1260 °С протягом 10 год призвів до формування однорідної мікроструктури в основному металі, ЗТВ і металі шва, внаслідок відпалу в усіх зонах зварного з'єднання стався розпад дуплексної структури та відсутні ділянки з двофазною ($\gamma+\alpha_2$)-ламельною структурою.

4. Міцність зварних з'єднань, виконаних ЕПЗ з ЛТО, інтерметалідного сплаву на основі алюмініду титану Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr після відпалу 1260 °С знаходиться на рівні 746 МПа або 98 % від міцності основного металу.

Список літературт/References

1. Peters, M., Kumpfert, J., Ward, C.H., Leyens, C. (2003) Titanium alloys for aerospace applications. *Adv. Eng. Mater*., **5**, 419–427.
2. Williams, J.C., Boyer, R.R. (2020) Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components metals. *Metals*, 10(**6**), 705.
3. Burtscher, M., Klein, Y., Lindemann, J. et al. (2020) An advanced TiAl alloy for high-performance racing applications. *Materials*, **13**, 4720.
4. Hu, D. (2001) Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys. *Intermetallics*, **9**, 1037–1043.
5. Xia, Q., Wang, J.N., Yang, J., Wang, Y. (2001) On the massive transformation in TiAl-based alloys. *Intermetallics*, **9**, 361–367.
6. Bewlay, B.P., Nag, S., Suzuki, A., Weimer, M.J. (2016) TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Materials at High Temperatures*, **33**, 549–559.
7. Iliin, A.A., Lolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties:* Refer. Book. VILS-MATI [in Russian].
8. Clemens, H., Mayer, S. (2016) Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications — processing, microstructure and properties. *Materials at High Temperatures*, **33**, 560–570.

9. Kim, Y.W., Kim, S.L. (2018) Advances in gammalloy materials–processes–application technology: Successes, dilemmas, and future. *JOM*, **70**, 553–560.
10. Hu, D., Botten R.R. (2002) Phase transformations in some TiAl-based alloy. *Intermetallics*, **10**, 701–715.
11. Kim, Y.-W., Dimiduk, D.M. (2002) Designing gamma TiAl alloys: Fundamentals, Strategy and Productions. *Intermetallics*, **10**, 531.
12. Cobbinah, P.V., Matizamhuka, W.R. (2019) Solid-state processing route, mechanical behaviour, and oxidation resistance of TiAl alloys. *Adv. Mater. Sci. and Eng*., **1**, 4251953.
13. Kenel, C., Leinenbach, C. (2016) Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidly solidified ternary Ti–Al–(Nb, Mo) alloys. *Intermetallics*, **69**, 82–89.
14. Kim K.W., Klemens H.et al. (2003) *Gamma titanium aluminides*. TMS, Warrendale, PA, USA.
15. (2003) *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications*. Eds by Leyens and M. Peters. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Germany.
16. Burtscher, M., Klein, T., Mayer, S. et al. (2019) The creep behavior of a fully lamellar γ-TiAl based alloy. *Intermetallics*, **114**, 106611.
17. Hu, D. (2001) Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys. *Intermetallics*, **9**, 1037–1043.
18. Xia, Q., Wang, J.N., Yang, J., Wang, Y. (2001) On the massive transformation in TiAl-based alloys. *Intermetallics*, **9**, 361–367.
19. Santos, D.S., Bououdina, M., Fruchart, D. (2002) Structural and thermodynamic properties of the pseudo-binary $TiCr_2$–xV_x compounds with $0.0 \le x \le 1.2$. *J. of Alloys and Compounds*, 340(**6**), 1–2, 101.
20. Chen, G.Q., Zhang, B.G., Liu, W., Feng, J.C. (2011) Crack formation and control upon the electron beam welding of TiAl-based alloys. *Intermetallics*, 19(**12**), 1857–1863. DOI: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.07.017
21. Chaturvedi, M.C., Xu, Q., Richards, N.L. (2001) Development of crack-free welds in a TiAl-based alloy. *J. Materials Proc. Technology*, 118(**1**), 74–78. DOI: https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00870-6.
22. Biamino, S., Penna, A., Ackelid, U. et al. (2011) Electron beam melting of Ti–48Al–2Cr–2Nb alloy: Microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallics*, 19(**6**), 776–781. DOI: https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.017
23. Reisgen, U., Olschok, S., Backhaus, A. (2010) Electron beam welding of titanium aluminides — Influence of the welding parameters on the weld seam and microstructure. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. DOI: https://doi.org/10.1002/mawe.201000683Citations: 10
24. Cao, J., Qi, J., Song, X., Feng, J. (2014) Welding and joining of titanium aluminides. *Materials*, **7**, 4930–4962.
25. Akhonin, S.V., Bilous, R.V., Selin, I.K. et al. (2022) Argon-arc welding of high-temperature titanium alloy doped by silicon. *The Paton Welding J.,* **5**, 26-33. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2022.05.04
26. Liu, P., Zhang, G.M., Zhai, T., Feng, K.Y. (2017) Effect of treatment in weld surface on fatigue and fracture behavior of titanium alloys welded joints by vacuum electron beam welding. *Vacuum*, **141**, 176–180.
27. Huang, J.L., Warnken, N., Gebelin, J.C. et al. (2012) On the mechanism of porosity formation during welding of titanium alloys. *Acta Materialia*, 60(**6–7**), 3215–3225.
28. Li, Y.J., Wu, A.P., Quan, L.I. et al. (2019) Effects of welding parameters on welds hape and residual stresses in electron beam welded Ti_2AlNb alloy joints. *Transact. of Non Ferrous Metals Society of China*, 29(**1**), 67–76.
29. Pederson, R., Niklasson, F., Skystedt, F., Warren, R. (2012) Microstructure and mechanical properties of friction-and electron-beam welded Ti–6Al–4V and Ti–6Al–2Sn–4Zr–6Mo. *Materials Sci. and Eng., A*, **552**, 555–565.
30. Tsai, C.J. (2014) Improved mechanical properties of Ti–6Al–4V alloyby electron beam welding process plus annealing treatments and its microstructural evolution. *Materials & Design*, **60**, 587–598. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.037
31. Zamkov, V.N., Sabokar, V.K., Vrzhizhevsky, E.L. et al. (2005) Electron beam welding of titanium gamma-aluminide. In: *Proc. of CIS Conf. Ti-2005 (Ukraine, Kyiv, 22–25 May)*, 157–164.
32. Grigorenko, S.G., Grigorenko, G.M., Zadorozhnyuk, O.M. (2017) Intermetallics of titanium. Peculiar features, properties, application (Review). *Suchasna Ellektrometal.,* **3**, 51–58. DOI: https://doi.org/10.15407/sem2017.03.08.
33. Chandra, U., Hartwig, I., Ulrich K. (1973) Einsatz electrisch erzeudneter Gasplasmen in der metallurqischen Verfanrenstechnik Umschmelzen von Titan-und Eisen- Schwamm zu Blocken in einen Plasmaofen. *Techn. Mitt. Krupp Forschugsber*, BA31, H.1, 1–7.

HEAT TREATMENT INFLUENCE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr TITANIUM ALUMINIDE AND ITS WELDED JOINTS

S.V. Akhonin, V.Yu. Bilous, A.Yu. Severyn, R.V. Selin, I.K. Petrichenko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: titan.paton@gmail.com

The influence of furnace annealing on the structure of cast metal in 200 mm ingots from intermetallic titanium alloy Ti–28Al–7Nb–2Mo–2Cr produced by electron beam melting and of its welded joints produced by the method of electron beam welding was determined. It is established than the metal of 200 mm Ti–28Al–7Nb–2Cr–2Mo ingots based on titanium aluminide is readily welded under the conditions of application of such technological measures as preheating and local heat treatment. It is shown that annealing at the temperature of 1260 °C for 10 h led to formation of a uniform microstructure in the base metal, HAZ and weld metal, decomposition of the duplex structure and absence of regions with a two-phase ($\gamma+\alpha_2$)-lamel structure. Room temperature strength of welded joints after annealing is equal to 746 MPa or 98 % of base metal strength. 33 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: titanium aluminide, electron beam welding, welded joints, duplex structure, lamellar structure, strength

Отримано 15.03.2024
Отримано у переглянутому вигляді 04.04.2024
Прийнято 10.06.2024

УДК 187.002.6 DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.02.08

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РАФІНОВАНОЇ МІДІ У ЯКОСТІ МАТЕРІАЛУ ДЛЯ СТІНОК КРИСТАЛІЗАТОРІВ МБЛЗ

О.М. Смірнов, А.В. Нарівський, В.Є. Ухін, В.О. Туник

Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України.
03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського. E-mail: vladimir.tunik@gmail.com

Виконано комплексний аналіз фізико-механічних властивостей плит, виготовлених з міді вогневого рафінування та обгрунтовано можливість використання їх у якості конструкційного матеріалу для робочих стінок кристалізаторів. Показано, що мідь вогневого рафінування є перспективним конструкційним матеріалом і може розглядатися як вихідний при виготовленні плит для робочих стінок прямокутних кристалізаторів, що використовують при безперервному розливанні металів. У разі виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишається практично на тому ж рівні, що й для катодної міді. Дослідження показали, що у рафінованої міді температура початку рекристалізації приблизно на 45 °С вище, ніж у катодної, що слід пов'язувати з наявністю в її складі певної кількості срібла, нікелю та олова, які є у розплаві як супутні елементи. При цьому основні показники міцності і пластичності рафінованої міді знаходяться приблизно на тому ж рівні, що й у катодної. Бібліогр. 14, табл. 2, рис. 4.

Ключові слова: мідь, вторинні матеріали, вогневе рафінування, домішки, електропровідність, теплопровідність, механічні властивості, окислення, тепловідведення, кристалізатор

Вступ. Основним функціональним вузлом машин для безперервного розливання металів і сплавів є кристалізатор, який забезпечує формування геометричної форми та твердої скоринки заготовки. Ці процеси супроводжуються інтенсивним відведенням тепла від заготовок через робочі стінки кристалізатора, матеріалу яких пред'являються досить високі вимоги [1]. Як правило, робочі стінки кристалізаторів для розливання сталі і міді виконуються із катодної міді М1 або легованих сплавів міді високої чистоти [2]. Тим часом дотепер не існує єдиної думки щодо того, якими саме легуючими добавками (срібло, цирконій, фосфор, нікель, хром тощо) і в якій кількості слід віддавати перевагу при виборі сплаву для робочих стінок кристалізатора. Однак правильний вибір матеріалу стінок кристалізатора в сукупності з оптимізацією його конструктивних елементів, у тому числі складу і товщини захисного покриття, може значно підвищити експлуатаційний ресурс кристалізатора та забезпечити високу якість поверхневих і підповерхневих шарів безперервно-литої заготовки [3].

Досить часто мідь високої чистоти одержують шляхом вогневого рафінування, використовуючи різноманітну вторинну мідну сировину [4–6]. При цьому на заводі виготовляють понад 100 марок високоякісних мідних сплавів [7, 8]. Рафінуюча піч зазвичай оснащена двома пальниками, один з яких працює на повітряно-газовій суміші, а другий є додатковим кисневим, який використовується для прискорення процесу розплавлення брухту. Вище за рівень дзеркала розплаву розташовані кілька (п'ять) продувних фурм. У задній стінці печі вмонтовані продувні фурми, які під час плавки при нахилі печі занурюються під дзеркало і в них подається повітря або газ залежно від перебігу того чи іншого металургійного процесу. У процесі рафінування міді використовуються спеціальні флюси, які при розплавленні взаємодіють з розплавом і продукти взаємодії, що утворюються в результаті хімічної реакції, переходять у шлак. Шлак після кожного присадження флюсу підлягає видаленню з поверхні розплаву через шлакове вікно.

Розплавлена таким чином рафінована мідь розливається у заготовки прямокутного перерізу (рис. 1) на машинах напівбезперервного розливання [9]. До особливостей такого розливання слід віднести порівняно низьку швидкість витягування заготовки і високу інтенсивність відводу тепла від розливного металу, що разом з високою теплопровідністю міді визначає досить складні умови роботи стінок кристалізатора.

У досягненні високої якості зливків, що розливаються, важливе значення має співвідношення потоків, що спрямовуються з литкової системи вгору і вниз.

При цьому подача струменя металу вгору є технологічно обгрунтованою, оскільки в цьому ви-

О.М. Смірнов — http://orcid.org/0000-0001-5247-3908, А.В. Нарівський — http://orcid.org/0000-0002-1596-6401,
В.Є. Ухін — http://orcid.org/0000-0003-3560-4130, В.О. Туник — http://orcid.org/0009-0004-3777-5202

© О.М. Смірнов, А.В. Нарівський, В.Є. Ухін, В.О. Туник, 2024

Рис. 1. Загальний вигляд мідних прямокутних заготовок

падку відбувається підігрів верхніх шарів металу в кристалізаторі, а також гашення енергії струменів, які виходять з литкової системи.

Процес затвердіння зливків міді і більшості її сплавів, як правило, завершується в межах кристалізатора, які мають довжину 300…550 мм [10, 11].

Зливки відливають довжиною до 5 м, після чого їх розрізають на заготовки довжиною до 1760 мм, що обумовлено шириною нагрівальної печі. Після нагріву до температури 800…850 °С зливки прокатують на реверсивному стані ДУО800 на заготовки (плити) необхідної товщини (5…120 мм). Ширина плит може досягати 1000 мм, а довжина — 6000 мм.

Основною метою цієї роботи був комплексний аналіз і оцінка можливості використання плит з рафінованої міді як робочих стінок кристалізаторів з урахуванням її фізико-механічних властивостей як конструкційного матеріалу.

Методика досліджень. Обсяг проведених досліджень передбачав визначення електропровідності як опосередкованого показника теплопровідності; відносного подовження зразків при розтягненні до руйнування як показника пластичності; кількості обертів при випробуванні зразків на скручування до руйнування як показника термоциклювання; температури початку рекристалізації як показника термічної стійкості; здатності матеріалу до деформаційного зміцнення; стійкості матеріалу до окислення (втрата маси при нагріванні в окисній атмосфері) для коригування параметрів гарячої прокатки.

Порівнюючи дані хімічного складу зразків міді марки М1 та рафінованої міді марки CuFRTP (табл. 1), передусім слід відзначити значну різницю у вмісті в них срібла, олова, нікелю та фосфору, а також той факт, що саме ці елементи зазвичай використовуються для мікролегування міді з метою підвищення термічної стійкості. Між тим можна припустити, що температура початку рекристалізації виробів з рафінованої міді буде вищою, ніж виробів з катодної міді, що забезпечить підвищення експлуатаційної стійкості кристалізатора.

Для оцінки впливу хімічного складу міді на теплопровідність матеріалу використовували показник електроопору, який визначали в зразках катанки, прокатаної на одному і тому ж стані з катодної та рафінованої міді. Електропровідність матеріалу визначали методом вихору струму на пристрої «SIGMATEST 2.069» при частоті струму 60 кГц. Перерахунок значень електропровідності на показники теплопровідності можливо здійснити, наприклад, за відомою номограмою Відемана–Франца [12].

Результати виконаного статистичного аналізу даних (420 зразків) показали, що середнє значення величини електроопоруу катанки з рафінованої міді становило $0{,}017131 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, у той час як опір катанки з катодної міді складав $0{,}01710 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. При цьому вплив основних супутніх хімічних елементів на величину електропровідності катанки (γ) з рафінованої міді можна представити у вигляді наступної кореляційної залежності (вміст хімічних елементів у %):

$$\gamma = 0{,}01705 + 0{,}00233\ Sn + 0{,}006355\ Ni - 0{,}00129\ Ag.$$

Ця залежність була отримана на основі вимірів величини електроопору у 600-ах зразках мідної катанки діаметром 8 мм (зразок відбирали з бунта вагою 3,0…3,5 т). Усього в аналізі були враховані дані з 21 плавки. Усі плавки виконували за однією технологією, проте мало місце невід'ємне відхилення деяких технологічних режимів в межах встановлених допусків.

Загалом отримані дані свідчать про те, що у разі виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишиться на тому ж рівні, що і для катодної міді.

Для аналізу пластичності рафінованої міді використовували зразки катанки, які випробували на розрив, після чого визначали значення відносного видовження. Для досліджуваних зразків мідної катанки вміст домішок складав 0,007 %, а

Таблиця 1. Хімічний склад зразків міді

Мідь	%	ppm										
	Cu	Pb	Fe	Sn	Sb	As	Ni	Zn	Bi	P	S	Ag
Катодна Ml	99,993	8	17	2	3	1	4	3	2	5	8	10
Вогневого рафінування	99,957	42	2	67	15	4	109	2	4	18	6	150

Таблиця 2. Показники величини скручування зразків для рафінованої і катодної міді

Мідь	Кількість обертів до руйнування				
	50…60	60…62	62…64	64…66	66…70
Вогневого рафінування, %	14	36	35	11	4
Катодна, %	11	3	4	33	49

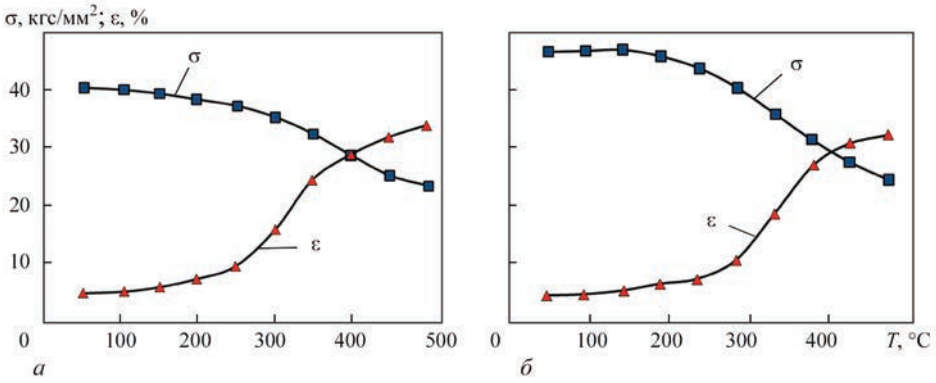


Рис. 2. Діаграми знеміцнення зразків з катодної (*а*) та рафінованої міді (*б*)

для рафінованої — 0,043 % (тобто в 6 разів вище). Встановлено, що значення відносного видовження зразків з катодної міді знаходиться в межах 44…46 % (90 % зразків) і вище, а для зразків з рафінованої міді — 40…42 % (30 % зразків), 42…44 % (50 % зразків) і 44…46 % (20 % зразків). Проте всі ці значення перевищують мінімально допустимі значення для прокатки м'якого стану за ГОСТ 1173–2006.

Оцінку стійкості матеріалу до термоциклічних навантажень проводили на зразках мідної катанки діаметром 8 мм шляхом порівняння кількості обертів при скручуванні до руйнування. Як видно з представлених у табл. 2 даних, катодна мідь витримує дещо більшу кількість скручувань, ніж рафінована. Це, ймовірно, обумовлено наявністю в рафінованій міді домішок олова та свинцю, розташованих переважно вздовж границь зерен. Проте різниця в показниках не є настільки критичною, що дозволяє використовувати рафіновану мідь як конструкційний матеріал.

Температуру початку рекристалізації порівнюваних марок міді визначали шляхом відпалу прокатаних з попереднім ступенем деформації 95 % зразків товщиною 0,4 мм у лабораторній муфельній печі при різних температурах. Тривалість відпалу складала 60 хв. Результати проведених досліджень представлені на рис. 2.

Встановлено, що у рафінованої міді температура початку рекристалізації приблизно на 45 °С вище, ніж у катодної. Це слід пов'язувати з наявністю у рафінованої міді певної кількості срібла, нікелю та олова, які неухильно присутні у розплаві як супутні елементи. Відомо, що срібло практично не вилучається з розплаву способами вогневого рафінування, а вміст олова та нікелю має певну нижню границю, що обумовлюється роботою флюсу.

Здатність рафінованої міді до деформаційного зміцнення оцінювали за допомогою побудови кривих наклепу під час випробувань зразків на розтягнення [13, 14]. Випробування на розтягнення виконували на розривній машині ІР 5040-5-11. Допустима похибка машини під час виконання випробувань на розтягнення складала +/–1 %.

У якості вихідних зразків використовували катанку діаметром 18 мм. Як видно з наведених на рис. 3 графіків, для зразків з рафінованої міді межа міцності вища у всьому дослідженому діапазоні. Наприклад, при ступені деформації приблизно 50 % межа міцності для зразків з рафінованої міді вище на 30 МПа (майже на 10 %) порівняно зі зразками з катодної.

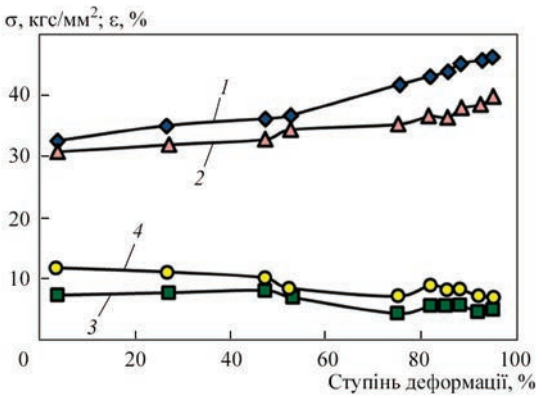


Рис. 3. Порівняння зміни межі міцності (*1*, *2*) і відносного видовження (*3*, *4*) залежно від ступеня деформації для зразків з рафінованої (*1*, *3*) та катодної (*2*, *4*) міді

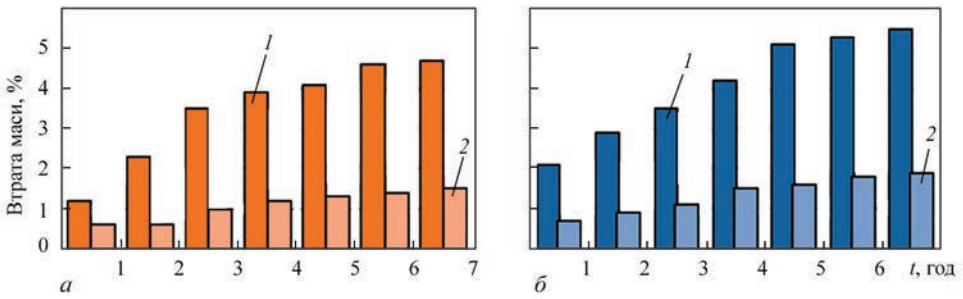


Рис. 4. Порівняльні результати випробувань зразків з катодної (*а*) та рафінованої (*б*) міді на схильність до окислення під час нагрівання в окисній атмосфері, °С: *1* — 700; *2* — 500

Загалом таке збільшення межі міцності для рафінованої міді слід розглядати як позитивний фактор з точки зору підвищення міцності та тривалості деталей або виробів, що працюють в умовах складних теплових та механічних навантажень. До числа таких виробів відносяться, наприклад, робочі стінки кристалізаторів, які піддаються короблению.

Схильність рафінованої міді до окислення під час нагрівання є дуже важливим технологічним параметром, оскільки робоча поверхня пластин під час розливки нагрівається і контактує з атмосферою, що знаходиться в проміжку між заготовкою та стінками кристалізатора. Порівняння схильності рафінованої і катодної міді до окислення проводили шляхом одночасного нагрівання кількох зразків в лабораторній муфельній печі. Попередньо ці зразки зважували на аналітичних вагах. Після закінчення визначеного часу термічної обробки з печі виймали пару зразків і одразу ж занурювали у воду. Зазвичай більша частина утвореного шлаку внаслідок різкого охолодження руйнувалась і відокремлювалась від зразків, а залишкову частину шлаку видаляли з поверхні зразків методом хімічного травлення. Після цього проводили повторне їх зважування. За величиною втрати ваги зразками оцінювали схильність матеріалу до окислення. Узагальнюючи отримані дані (рис. 4), слід відзначити, що рафінована мідь окислюється під час нагрівання інтенсивніше у середньому на 18…20 %, ніж катодна. Напевно це слід пов'язувати з вищим вмістом кисню в міді вогневого рафінування.

Висновки

1. Отже, мідь вогневого рафінування виглядає перспективним конструкційним матеріалом і може розглядатися як вихідний при виготовленні плит для робочих стінок прямокутних кристалізаторів, які використовуються при безперервному литті металів. Так, у випадку виготовлення робочих стінок кристалізатора з рафінованої міді інтенсивність тепловідведення залишається практично на тому ж рівні, що і для катодної міді. Проте, як показали дослідження, у рафінованої міді температура початку рекристалізації приблизно на 45 °С вище, ніж у катодної, що слід пов'язувати з наявністю в її складі певної кількості срібла, нікелю та олова, які неодмінно присутні у розплаві як супутні елементи. При цьому основні показники міцності і пластичності рафінованої міді знаходяться приблизно на тому ж рівні, що й у катодної.

2. При використанні робочих стінок кристалізаторів, виготовлених з рафінованої міді, необхідно враховувати її більш інтенсивне окислення при нагріванні (приблизно на 18…20 %) порівняно з катодною. На практиці це передбачає нанесення на робочу поверхню стінок кристалізаторів певного шару захисного покриття.

3. Подальші дослідження будуть спрямовані на виготовлення експериментальних зразків мідних плит для збірних кристалізаторів МБЛЗ і МНБЛЗ з міді, отриманої шляхом вогневого рафінування різноманітної вторинної сировини та визначення їх експлуатаційних характеристик в виробничих умовах.

Список літератури

1. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. (2007) *Металлургия цветных металлов*. Донецк, ДонНТУ.
2. Thomas B.G. (2001) Continuous casting: Complex models. *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2**, 1599–1609. Oxford, Elsevier Sci. Ltd.
3. Смирнов А.Н., Куберский С.В., Штепан Е.В. (2011) *Непрерывная разливка стали.* Донецк, ДонНТУ.
4. Савенков Ю.Д., Дубоделов В.И., Шпаковский В.А. и др. (2008) *Рафинированная медь Украины*. Днепропетровск, АРТ-ПРЕСС.
5. Найдек В.Л., Наривский А.В. (2008) *Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплавов*. Киев, Наукова думка.
6. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. (2006) *Медь вторичная*. Донецк, ДонНТУ.
7. Шинкаренко П.С., Савенков Ю.Д., Кваченюк Н.Е. (2007) Комплекс огневого рафинирования меди на ОАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов». *Металл*, **3**, 60–62.
8. Arderiu O.G., Properzi G. (1996) Continuous copper rod production from 100 % scrap. Proc. of 65th Annual Convention of the Wire Association International (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). *Wire J. Inter.*, 75–82.
9. Савенков Ю.Д., Гридин С.В., Штепан Е.В. и др. (2009) Исследование процесса формирования прямоугольного

слитка при полунепрерывной разливке меди. *Наукові праці ДонНТУ. Сер. Металургія*, 159(**11**), 253–261.
10. Прокопович О.И., Морозов Ю.А., Прокопович И.В. (2004) Моделирование процессов кристаллизации при непрерывном литье меди. *Тр. Одес. политехн. ун-та.*, **22**, 1–4.
11. Грідін С.В., Спиридонов Д.В., Савєнков Ю.Д., Смірнов О.М. (2009) Дослідження явищ усадки при формуванні мідних зливків. *Металознавство та обробка металів*, **2**, 35–39.
12. Николаев А.С., Ашихмин Г.В. (2003) Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков. *Цветная металлургия*, **11**, 28–36.
13. Goode K., Preshaw D., Stalker B. (2004) Improvements in continuous casting mould technology. *Proc. Conf. AIST Technology 2004. Warrendale, 2004*. Vol. II,1047–1051.
14. Brower J.K., Powers V.J., Rapp K.D. (2008) New developments and versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liners. *Proc. Continuous Casting Conf. Linz, 2008*. Siemens AG, 2–5.

References

1. Kolobov, G.A., Bredikhin, V.N., Manyak, N.A., Shevelev, A.I. (2007) *Metallurgy of nonferrous metals.* Donetsk, DonNTU [in Russian].
2. Thomas, B.G. (2001) Continuous casting: Complex models. *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2**, 1599–1609. Oxford, Elsevier Sci. Ltd.
3. Smirnov, A.N., Kubersky, S.V., Shtepan, E.V. (2011) *Continuous steel casting.* Donetsk, DonNTU [in Russian].
4. Savenkov, Yu.D., Dubodelov, V.I., Shpakovsky, V.A. et al. (2008) *Refined copper of Ukraine.* Dnepropetrovsk, ART-PRESS [in Russian].
5. Naidek, V.L., Narivsky, A.V. (2008*) Improvement of quality of castings from aluminium and copper alloys by plasma-reagent treatment of their melts.* Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
6. Bredikhin, V.N., Manyak, N.A., Kaftanenko, A.Ya. (2006) *Secondary copper.* Donetsk, DonNTU [in Russian].
7. Shinkarenko, P.S., Savenkov, Yu.D., Kvachenyuk, N.E. (2007) Complex of fire refining of copper at OJSC Artemovsk plant on treatment of nonferrous metals. *Metall,* **3**, 60–62 [in Russian].
8. Arderiu, O.G., Properzi, G. (1996) Continuous copper rod production from 100 % scrap. In: Proc. of 65th Annual Convention of the Wire Association International (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). *Wire J. Inter.*, 75–82.
9. Savenkov, Yu.D., Gridin, S.V., Shtepan, E.V. et al. (2009) Investigation of the process of rectangular ingot formation in semi-continuous casting of copper. *Naukovi Pratsi DonNTU. Ser. Metalurgiya,* 159(**11**), 253–261 [in Russian].
10. Prokopovich, O.I., Morozov, Yu.A., Prokopovich, I.V. (2004) Modeling of crystallization processes in continuous casting of copper. *Tr. Odessa Politekh. Un-ta*, **22**, 1–4 [in Russian].
11. Gridin, S.V., Spyrydonov, D.V., Savienkov, Yu.D., Smirnov, O.M. (2009) Examination of shrinkage phenomena in formation of copper ingots. *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv,* **2**, 35–39 [in Ukrainian].
12. Nikolaev, A.S., Ashikhmin, G.V. (2003) Application of heat-resistant copper alloys in the moulds for continuous casting of ingots. *Tsvetnaya Metallurgiya,* **11**, 28–36 [in Russian].
13. Goode, K., Preshaw, D., Stalker, B. (2004) Improvements in continuous casting mould technology. In: *Proc. of Conf. AIST Technology 2004. Warrendale, 2004*. Vol. II, 1047–1051.
14. Brower, J.K., Powers, V.J., Rapp, K.D. (2008) New developments and versatility of high-hardness nickel-alloy coatings for mold liners. In: *Proc. Of Continuous Casting Conf. Linz, 2008*. Siemens AG, 2–5.

INVESTIGATIONS OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF REFINED COPPER AS A MATERIAL FOR CCM MOULD WALLS

O.M. Smirnov, A.V. Narivskyi, V.Ye. Ukhin, V.O. Tunyk
Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine.
34 Acad. Vernatskyi Blvd, 03142, Kyiv, Ukraine. E-mail: vladimir.tunik@gmail.com

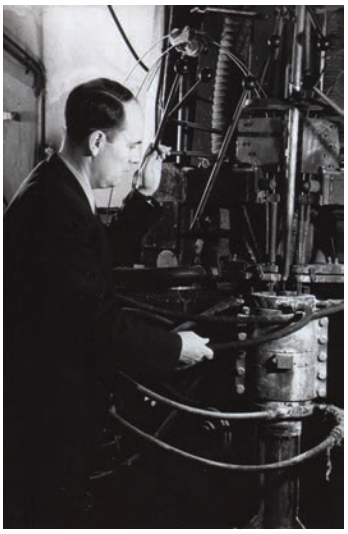
Comprehensive analysis of physical-mechanical properties of plates made from fire-refined copper was performed, and the possibility of their application as the structural material for the mould working walls was substantiated. It is shown that fire-refined copper is a promising structural material, and it can be regarded as initial material at manufacture of plates for the working walls of rectangular moulds used at continuous casting of metals. When the mould working walls are made from refined copper, the heat removal intensity stays at practically the same level, as for cathode copper. Investigations showed that in the refined copper the temperature of the start of recrystallization is approximately 45 °C higher than that of the cathode copper, which should be associated with a certain quantity of silver, nickel and tin in its composition, which are present in the melt as accompanying elements. The main strength and ductility values of refined copper are at approximately the same level, as those of the cathode copper. 14 Ref., 2 Tabl., 4 Fig.

Keywords: copper, secondary materials, fire refining, admixtures, electric conductivity, heat conductivity, mechanical properties, oxidation, heat removal, mould

Отримано 05.05.2024
Отримано у переглянутому вигляді 10.05.2024
Прийнято 27.05.2024

СУЧАСНА ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЯ
Передплата доступна у друкованому та цифровому форматах
https://patonpublishinghouse.com

ПЕРШІ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВУ



Б.Є. Патон досліджує процес ЕШП (1959 р.)

У 1952 р. в ІЕЗ в ході досліджень процесу первинної кристалізації електрошлакового металу в умовах вільної усадки було отримано перші електрошлакові зливки з високолегованої аустенітної сталі (Ю.Д. Гупало). Дослідження показали, що на основі електрошлакового зварювального процесу можна створити принципово нову технологію виробництва металів високої якості — електрошлаковий переплав (ЕШП). У 1959 р. були вперше сформульовані основні положення теорії та практики ЕШП сталей та сплавів у водоохолоджуваному металевому кристалізаторі (Б.Є. Патон, Б.І. Медовар, В.Є. Патон).

У наступні роки проводяться дослідження фізико-хімічних, металургійних і електричних характеристик ЕШП, розробляються принципово нові технологічні рішення та конструкції електрошлакових печей, узагальнюються характеристики литого та деформованого металу ЕШП стосовно специфічних умов його промислового застосування (Б.І. Медовар, Ю.В. Латаш, Б.І. Максимович, Л.М. Ступак).

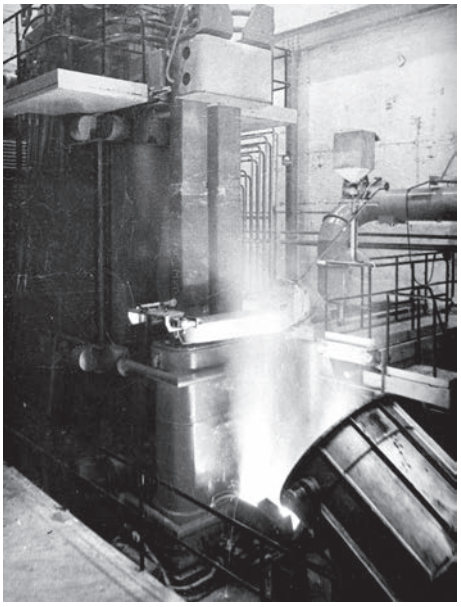
У 1950-х роках уперше у світі створено теорію отримання металів і сплавів заданого складу способом електрошлакового переплаву в синтетичних шлаках, розроблено схеми переплаву, визначено умови стабільності процесів, сконструйовано промислові установки для отримання зливків необмеженої маси (Б.Є. Патон, Б.І. Медовар). Принципово новий вид металургії — ЕШП започаткував нову галузь — спецелектрометалургію.

У зв'язку з низкою особливостей ЕШП довелося розробляти спеціальні флюси, використовуючи досвід створення флюсів для ЕШЗ сталі. Рідкий електропровідний шлак є не тільки джерелом тепла, але й сприяє рафінуванню металу, що переплавляється, від шкідливих домішок (сірки, неметалевих включень), захищає розплавлений метал від впливу атмосфери. Розроблено теорію отримання металу заданого складу в синтетичних шлаках (Б.Є. Патон, Б.І. Медовар).

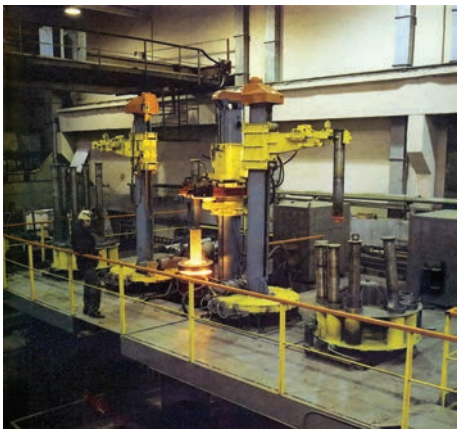
Для інтенсивної металургійної обробки розроблено спеціальні високоактивні синтетичні шлаки. У зв'язку з тим, що сталеві електроди із звичайної мартенівської сталі містили багато сульфідних і оксидних неметалевих включень, азоту та водню, була розроблена серія фторидних флюсів високої основності, що мають здатність рафінувати сталь від сульфідних та оксидних неметалевих включень (АНФ-6 та ін.). Фторидні флюси застосовували доти, доки велика металургія не почала випускати досить дешеві сталі з низьким вмістом сірки.

У 1956–1957 рр. в ІЕЗ створюється однофазна одноелектродна дослідно-промислова піч ЕШП типу Р-909 для отримання зливків круглого перерізу масою 500 кг (Б.Є. Патон, Б.І. Медовар, Ю.В. Латаш, Б.Є. Патон, Б.І. Максимович, В.А. Лапченко, М.Г. Бельфор, М.Ф. Зевакін, Ю.Ф. Алфьоров, А.В. Левандовський та ін.). Піч була запатентована у Великій Британії, Австрії, Італії, Франції, Швеції та інших країнах. У травні 1958 р. така піч введена в промислову експлуатацію на електрометалургій-

Делегація ІЕЗ на заводі «Азовсталь» (1982 р.)



Електрошлакова піч У-436, побудована за ліцензією у Швеції на фірми «Авеста»



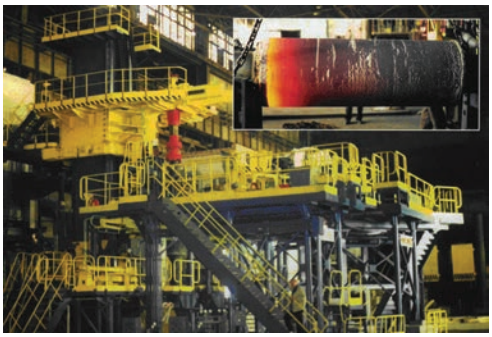
Лабораторний комплекс УШ-149 для виплавки зливків із змінних електродів, що витрачаються

Заливка шлаку в кристалізатор ЕШП на заводі «Дніпроспецсталь»

ному заводі «Дніпроспецсталь» у м. Запоріжжі, у 1960 р. — пущено цех спеціальної електрометалургії. У 1960 р. створюється 1,5-тонна піч ЕШП типу Р-951, принцип конструкції якої застосовано у сучасних печах ЕШП.

На початку 1958 р. на НКМЗ введено в експлуатацію першу у світі трифазну піч для випуску 12%-вої хромистої жароміцної сталі. У середині 1960-х років розроблено біфілярну схему живлення електрошлакових великотоннажних печей для виробництва листових злитків і злитків-слябів масою до 40 т. Біфілярними печами ЕШП були оснащені цехи ЕШП на заводах «Дніпроспецсталь», «Червоний Жовтень» та «Азовсталь». Розробкою цієї технології займалися Б.І. Медовар Ю.В. Латаш, В.К. Лебедєв, В.М. Баглай, С.А. Лейбензон, Г.П. Кагановський, Г.Х. Габуєв, В.М. Бушмельов, Є.І. Тюрін та ін.).

Перший електрошлаковий метал — шарикопідшипникову сталь ШХ-15 заводу «Дніпроспецсталь» отримали 1-й Державний підшипниковий завод (м. Москва) та Запорізький моторний завод (тепер у складі ВАТ «Мотор-Січ»).



Установка для ЕШН РМ на НКМЗ для наплавлення валків діаметром до 1000 мм

Листовий електрошлаковий злиток масою 13 т, завод «Дніпроспецсталь»

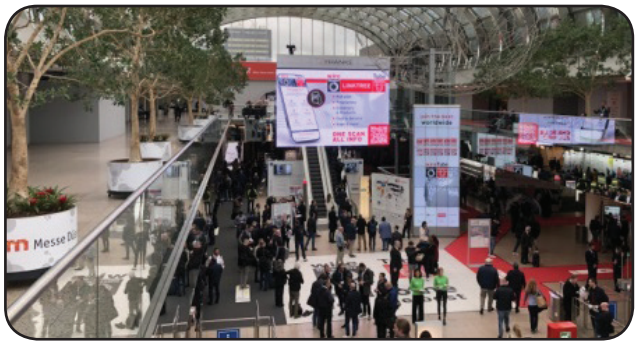
В ІЕЗ спільно з Ново-Краматорським машинобудівним заводом було спроектовано і виготовлено, а на початку 1958 р. введено в експлуатацію першу в історії ЕШП промислову трифазну піч ЕШП-2. На НКМЗ було освоєно випуск великих ковальських зливків масою до 2 т із 12%-вої хромистої жароміцної сталі для дисків суднових газових турбін.

Протягом п’яти років на багатьох заводах країни було збудовано цехи для виплавки підшипникових, кріогенностійких, броньових, інструментальних та інших сталей для надвеликих виробів важкого й енергетичного машинобудування та інших виробів, що працюють в особливих умовах. Об’єднавши процеси електрошлакового переплавлення та лиття, створили виробництво пустотілих злітків, посудин високого тиску, запірної арматури теплових і атомних станцій, литого штампового інструменту, валів суднових двигунів та інших виробів.

У 1963 р. Франція придбала першу ліцензію на ЕШП, в наступні роки — США, Японія, Швеція, Австрія, Великобританія, Італія, Індія. Технологія та обладнання були передані країнам РЕВ: СФРЮ, ЧССР, ВНР, ПНР, СРР, НРБ.

Д-р іст. наук О. Корнієнко

«ДНІПРОМЕТИЗ ТАС»: РОЗШИРЕННЯ ГОРИЗОНТІВ НА ВИСТАВЦІ DÜSSELDORF WIRE 2024



З 15 по 19 квітня 2024 року у місті Дюссельдорф, Німеччина, відбулася виставка Wire 2024, яка є найбільшим міжнародним заходом, присвяченим виробництву дроту, кабелів та пов'язаного обладнання та технологій, і проводиться один раз на два роки.

На цій виставці представлені найновіші розробки і інновації у галузі виробництва та застосування дроту та кабелів, а також супутнього обладнання та матеріалів. Це важливе місце для зустрічей та обміну досвідом для фахівців з різних секторів, таких як енергетика, телекомунікації, автомобільна промисловість та будівництво.

Виставка розмістилась у вісімнадцяти павільйонах загальною площею близько 306888 м^2 і зібрала понад 2725 компаній із 64 країн світу. Подолав всі проблеми військового часу, три українські компанії змогли прийняти участь в роботі виставки Wire 2024 на самостійних стендах: ТОВ «Дніпрометиз», м. Дніпро; ПАТ «Виробниче об'єднання «Стальканат-Сілур», м. Одеса; ПРАТ «Гарант Метиз Інвест», м. Жовті Води.

Завод «ДНІПРОМЕТИЗ ТАС» гідно виступив поряд з іншими провідними світовими компаніями у галузі зварювання та різання металів, презентуючи свою продукцію.

Відвідувачі, що завітали на стенд «ДНІПРОМЕТИЗ ТАС», мали можливість ознайомитися зі зварювальними матеріалами в асортименті:

обміднений зварювальний дріт G4Si1 суцільного перерізу діаметрами, мм: 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 2,0 на касетах по 15; 5; 2,5; 1 кг з прецизійним намотуванням;

дріт зварювальний без покриття полірований суцільного перерізу діаметрами, мм: 0,8; 1,0; 1,2; 1,6 на касетах по 15 та 18 кг;

для роботизованих комплексів зварювальний дріт у фірмовій упаковці (у діжках) масою 250 кг.

Особливий інтерес відвідувачів викликала наявність сертифіката відповідності від Deutsche Bahn. Цей сертифікат підтверджує високу якість та безпеку продукції, які відповідають європейським стандартам. Це збільшило довіру клієнтів та партнерів до продукції.

Підсумовуючи результати участі в виставці Wire 2024, варто відзначити зацікавленість споживачів із різних країн у зварювальних матеріалах від українських виробників.

Зараз ведуться переговори щодо постачання зварювального дроту та електродів виробництва «ДНІПРОМЕТИЗ ТАС» новим потенційним клієнтам в різних регіонах світу. Завдяки високій якості та надійності своєї продукції «ДНІПРОМЕТИЗ ТАС» продовжує успішно завойовувати закордонні ринки, демонструючи свою продукцію клієнтам із різних країн та підтримуючи високий статус маркування «MADE IN UKRAINE» на світовому рівні.